



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 197 48 658 A 1

⑯ Aktenzeichen: 197 48 658.4
⑯ Anmeldetag: 4. 11. 97
⑯ Offenlegungstag: 14. 5. 98

⑯ Int. Cl.⁶:
C 07 D 249/20

C 09 D 7/12
C 09 D 161/32
C 09 D 175/16
C 09 D 163/00
C 09 D 133/14
C 08 K 5/3475
C 08 L 33/14
C 08 L 61/28
C 08 L 75/12
C 08 L 63/00
C 08 L 83/08

DE 197 48 658 A 1

⑯ Unionspriorität:
08/745,146 07. 11. 96 US

⑯ Erfinder:
Ravichandran, Ramanathan, Nanuet, N.Y., US;
Debellis, Anthony David, Garnerville, N.Y., US;
Iyengar, Revathi, Cortland Manor, N.Y., US;
Suhadolnik, Joseph, Yorktown Heights, N.Y., US;
Wolf, Jean-Pierre, Courtaman, CH; Detlefsen,
Robert Edward, Putnam Valley, N.Y., US; Wood,
Mervin Gale, Poughquag, N.Y., US

⑯ Anmelder:
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH
⑯ Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑯ Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel mit erhöhter Haltbarkeit
- ⑯ Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel, die an der 5-Stellung des Benzorings mit einer elektronenziehenden Gruppe substituiert sind, zeigen erhöhte Haltbarkeit und sehr geringe Verlustraten, wenn sie in Kraftfahrzeugbeschichtungen eingearbeitet sind.

DE 197 48 658 A 1

DE 197 48 658 A 1

Beschreibung

Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel, die am Benzoring mit elektronenziehenden Resten substituiert sind, zeigen erhöhte Haltbarkeit und geringe Verlustraten, wenn sie in Kraftfahrzeugbeschichtungen eingearbeitet sind.

Die Benzotriazole sind seit langem eine wichtige Klasse von UV-Absorptionsmitteln (UVA) und haben breite kommerzielle Bedeutung und Akzeptanz bei vielen industriellen Anwendungen erlangt. Im Stand der Technik gibt es eine Vielzahl von Druckschriften, die sich mit ihrer Herstellung und Anwendung beschäftigen. Da die Anforderungen jedoch ständig steigen, wird die Suche nach noch stabileren und haltbareren Benzotriazolen fortgeführt. Die allmähliche Ausschließung von HAPS-Lösungsmitteln, wie Xylol, aufgrund von Umweltbelangen und ihr Ersatz durch Nicht-HAPS-Lösungsmittel, wie Ester, Ether oder Ketone, und die höheren Haltbarkeitsanforderungen an Kraftfahrzeugbeschichtungen machen diese Suche dringender. In der Tat ist die Kraftfahrzeugindustrie über UVA-Verluste aus Kraftfahrzeuganstrichen und -beschichtungen, wie in der Veröffentlichung von J.L. Gerlock et al., Proc. 36. Annual Tech. Sym. (Cleveland Coating Society), 18. Mai 1993, dargelegt, sehr besorgt.

Vysokomol Soedin, Ser. A. 18(3), 553 (1976), beschreibt die lineare Abhängigkeit von Wasserstoffbindungsstärke und Photostabilität in Benzotriazolen.

J.E. Pickett et al., Angew. Makromol. Chem. 232, 229 (1995), beschreiben den Abbau von Benzotriazol-UV-Absorptionsmitteln in Poly(methylmethacrylat)-Filmen durch Licht. Eine Strukturänderung verursachte im allgemeinen nur geringe Unterschiede in den Abbauraten, sofern die Substitution nicht die intramolekularen Wasserstoffbindungen, die für die Stabilität kritisch sind, aufbrach. Pickett et al. untersuchten keine Benzotriazole, die, wie in der vorliegenden Erfindung, sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Gruppen aufweisen.

Man wird durch den Stand der Technik zu der Schlussfolgerung geführt, daß eine Verstärkung der Wasserstoffbindung zu einem stabileren Benzotriazol führt, erfährt jedoch nicht, wie dies durchgeführt werden kann. Die vorliegende Erfindung offenbart Benzotriazole, die erhöhte Haltbarkeit zeigen, jedoch ist diese erhöhte Haltbarkeit überraschenderweise nicht immer mit einer größeren Wasserstoffbindungsstärke verbunden. In der Tat weisen Verbindungen mit erhöhter Haltbarkeit oftmals schwächere, nicht stärkere Wasserstoffbindungen auf.

US-A-4 226 763; 4 278 589; 4 315 848; 4 275 004; 4 347 180; 5 554 760; 5 563 242; 5 574 166 und 5 607 987 beschreiben ausgewählte, in der 3-Stellung des Hydroxyphenylrings mit einer α -Cumylgruppe substituierte Benzotriazole, die in Kraftfahrzeugbeschichtungen sehr gute Haltbarkeit zeigen. Diese Benzotriazole geben den gegenwärtigen Stand der Technik wieder. Die vorliegende Erfindung ist auf die Herstellung von Benzotriazolen gerichtet, die noch bessere Haltbarkeit und geringere Verlustraten als die Benzotriazole des Standes der Technik zeigen.

US-A-5 278 314; 5 280 124; 5 436 349 und 5 516 914 beschreiben rotverschobene Benzotriazole. Diese Benzotriazole sind in der 5-Stellung des Benzorings mit Thioether-, Alkylsulfonyl- oder Phenylsulfonylresten substituiert. Die Rotverschiebung der Benzotriazole ist aus Spektralgründen erwünscht. Eine elektronenziehende Gruppe in der 5-Stellung, liefert weitere Vorteile in bezug auf geringe Verlustraten und Haltbarkeit, wie in der vorliegenden Erfindung dargelegt.

Die vorliegende Erfindung betrifft Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel mit erhöhter Stabilität und Haltbarkeit und einer geringen Verlustrate, wenn sie in Kraftfahrzeugbeschichtungen eingearbeitet sind.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine Beschichtungszusammensetzung, stabilisiert mit einem Benzotriazol, wobei das Benzotriazol erhöhte Haltbarkeit und eine geringe Verlustrate aufweist, wenn es in die Beschichtung eingearbeitet ist, wobei die Zusammensetzung umfaßt

- (a) ein Harz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem wärmehärbaren Acrylmelaminharz, einem Acrylurethanharz, einem Epoxycarboxyharz, einem Silan-modifizierten Acrylmelamin, einem mit Melamin vernetzten Acrylharz mit Carbamatseitengruppen oder einem mit Carbamatgruppen enthaltendem Melamin vernetzten Acrylpolyolharz und
(b) 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Harzfeststoffe, eines Benzotriazols der Formel A, B, C oder D

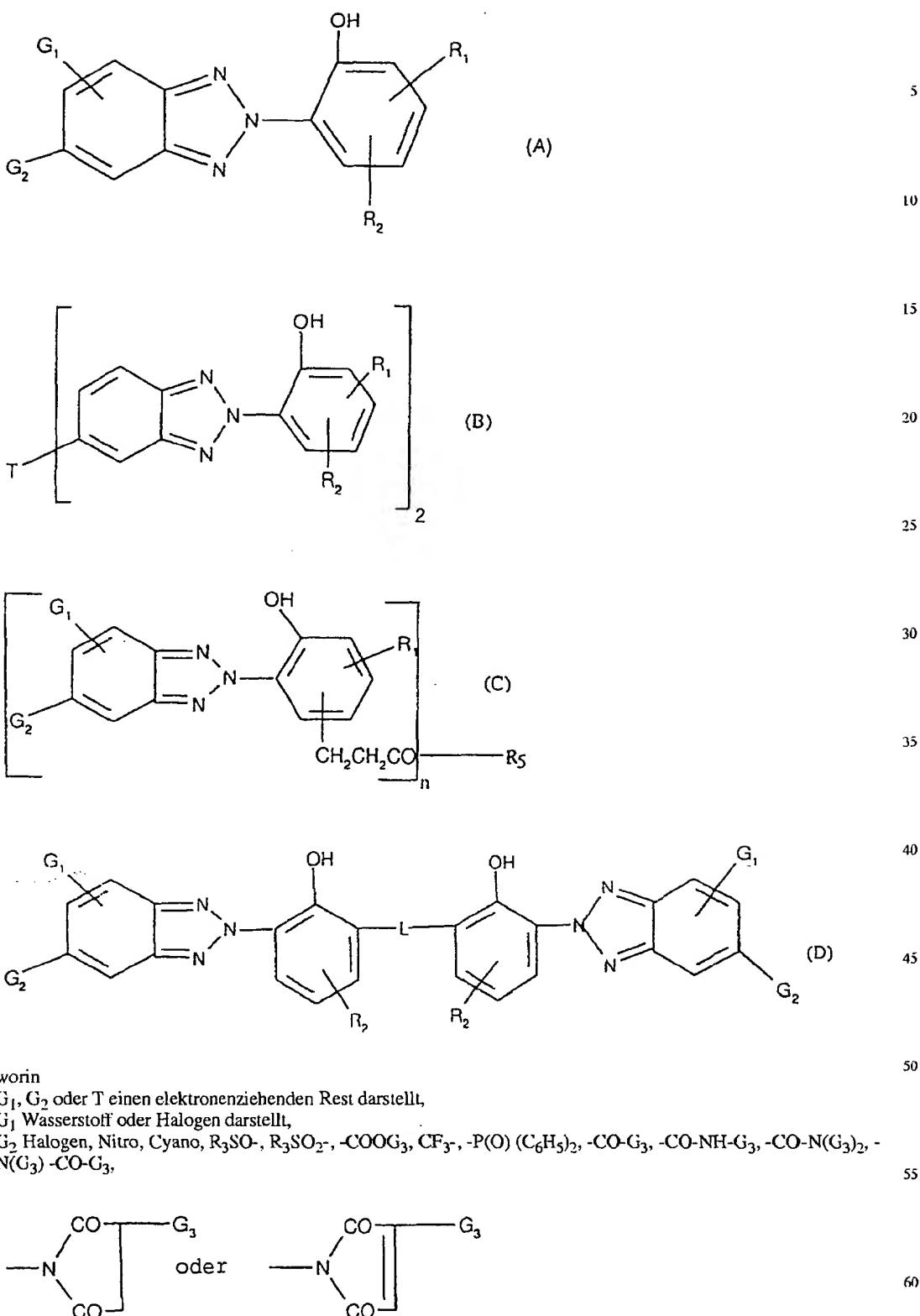
50

55

60

65

DE 197 48 658 A 1



darstellt,
 G_3 Wasserstoff, gerad- oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, gerad- oder verzweigtketiges Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder diese Phenyl- oder Phenylalkylgruppe, substituiert am Phenylring mit 1 bis 4 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt,

65

DE 197 48 658 A 1

R₁ Wasserstoff, gerad- oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, gerad- oder verzweigtketiges Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder diese Phenyl- oder Phenylalkylgruppe, substituiert am Phenylring mit 1 bis 4 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt,

5 R₂ gerad- oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, gerad- oder verzweigtketiges Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder diese Phenyl- oder Phenylalkylgruppe, substituiert am Phenylring mit 1 bis 3 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt; oder R₂ Hydroxyl oder -OR₄, worin R₄ gerad- oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt; oder diese Alkylgruppe, substituiert mit einer oder mehreren Gruppen -OH, -OCO-R₁₁, -OR₄, -NCO oder -NH₂ oder Gemischen davon; oder diese Alkyl- oder Alkenylgruppe, unterbrochen durch eine oder mehrere Gruppen -O-, -NII- oder -NR₄- oder Gemische davon, und die unsubstituiert oder mit einer oder mehreren Gruppen -OH, -OR₄ oder -NH₂ oder Gemischen davon substituiert sein können, darstellt; oder R₂ -SR₃, -NHR₃ oder -N(R₃)₂ darstellt;

10 wobei R₃ Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder diese Arylgruppe, substituiert mit einem oder zwei Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder 1,1,2,2-Tetrahydroperfluoralkyl, worin der Perfluoralkylrest 6 bis 16 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt,

15 oder R₂

20 -(CH₂)_m-CO-X-(Z)_p-Y-R₁₅

darstellt,

worin

25 X -O- oder -N(R₁₆)- darstellt,

Y -O- oder -N(R₁₇)- darstellt,

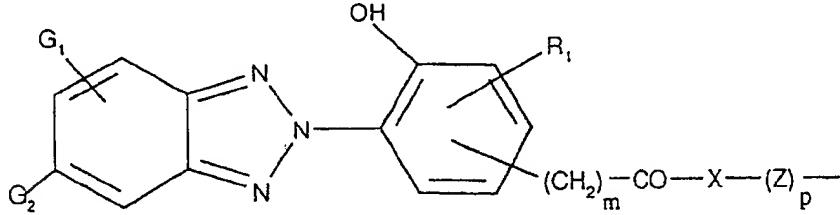
Z C₂-C₁₂-Alkylen, C₄-C₁₂-Alkylen, unterbrochen durch ein bis drei Stickstoffatome, Sauerstoffatome oder ein Gemisch davon, darstellt, oder C₃-C₁₂-Alkylen, Butenyl, Butinylen, Cyclohexylen oder Phenylen, jeweils substituiert mit einer Hydroxylgruppe, darstellt,

30 R₁₆ und R₁₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkyl, unterbrochen durch 1 bis 3 Sauerstoffatome, darstellen oder Cyclohexyl oder C₇-C₁₅-Aralkyl darstellt und R₁₆ zusammen mit R₁₇ im Fall, wenn Z Ethylen darstellt, ebenfalls Ethylen bildet,

35 m Null, 1 oder 2 ist,

p 1 ist oder p ebenfalls Null ist, wenn X und Y -N(R₁₆)- bzw. -N(R₁₇)- darstellen,

40 R₁₅ eine Gruppe -CO-C(R₁₈)=C(H)R₁₉ darstellt oder, wenn Y -N(R₁₇)- darstellt, zusammen mit R₁₇ eine Gruppe -CO-CH=CH-CO- darstellt, worin R₁₈ Wasserstoff oder Methyl darstellt und R₁₉ Wasserstoff, Methyl oder -CO-X-R₂₀ darstellt, worin R₂₀ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder eine Gruppe der Formel



45 darstellt,

worin die Symbole G₁, G₂, R₁, X, Z, m und p die vorstehend definierten Bedeutungen aufweisen

50 n 1 oder 2 ist,

wenn n 1 ist, R₅ Cl, OR₆ oder NR₇R₈ darstellt oder R₅ -PO(OR₁₂)₂, -OSi(R₁₁)₃ oder -OCO-R₁₁ darstellt, oder gerad- oder verzweigtketiges C₁-C₂₄-Alkyl, das durch -O-, -S- oder -NR₁₁ unterbrochen ist und das unsubstituiert oder mit -OH oder -OCO-R₁₁ substituiert sein kann, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder mit -OH substituiert ist, gerad- oder verzweigtketiges C₂-C₁₈-Alkenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit -OH, C₇-C₁₅-Aralkyl, -CH₂-CHOH-R₁₃ oder Glycidyl, darstellt,

55 R₆ Wasserstoff, gerad- oder verzweigtketiges C₁-C₂₄-Alkyl, das unsubstituiert oder mit einer oder mehreren Gruppen OH, OR₄ oder NH₂ substituiert ist, darstellt oder -OR₆ -(OCH₂CH₂)_wOH oder -(OCH₂CH₂)_wOR₂₁ darstellt, worin w 1 bis 12 ist und R₂₁ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt,

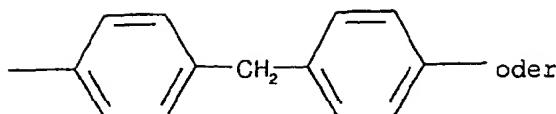
60 R₇ und R₈ unabhängig Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, gerad- oder verzweigtketiges C₃-C₁₈-Alkyl, das durch -O-, -S- oder -NR₁₁ unterbrochen ist, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder C₁-C₃-Hydroxylalkyl darstellen, oder R₇ und R₈ zusammen mit dem N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morphinoliring darstellen,

65 wenn n 2 ist, R₅ einen der zweiwertigen Reste -O-R₉-O- oder -N(R₁₁)-R₁₀-N(R₁₁)- darstellt,

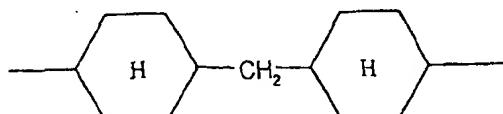
R₉ C₂-C₈-Alkylen, C₄-C₈-Alkenylen, C₄-Alkinylen, Cyclohexylen, gerad- oder verzweigtketiges C₄-C₁₀-Alkylen, das durch -O- oder durch -CH₂-CHOH-CH₂-O-R₁₄-O-CH₂-CHOH-CH₂- unterbrochen ist, darstellt,

R₁₀ gerad- oder verzweigtketiges C₂-C₁₂-Alkylen darstellt, das durch -O-, Cyclohexylen oder

DE 197 48 658 A 1

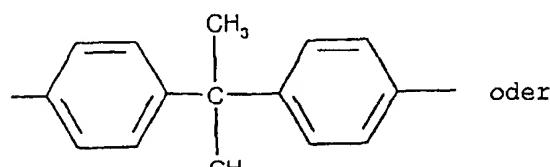


5

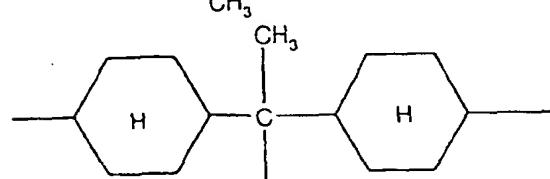


10

unterbrochen sein kann, oder R₁₀ und R₁₁ mit den zwei Stickstoffatomen einen Piperazinring bilden,
R₁₄ gerad- oder verzweigtkettiges C₂-C₈-Alkylen, gerad- oder verzweigtkettiges C₄-C₁₀-Alkylen, das durch -O-, 15
Cycloalkylen, Arylen oder



20



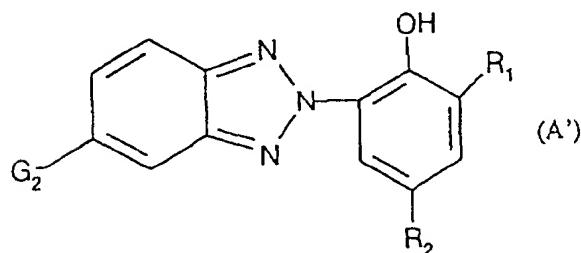
25

30

unterbrochen sein kann, darstellt, worin R₇ und R₈ unabhängig Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen
darstellen, oder R₇ und R₈ zusammen Alkylen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, 3-Oxapentamethylen, 3-Iminopenta-
methylen oder 3-Methyliminopentamethylen darstellen,
R₁₁ Wasserstoff, gerad- oder verzweigtkettiges C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, gerad- oder verzweigtkettiges
C₃-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₁-Aryl oder C₇-C₁₅-Aralkyl darstellt,
R₁₂ gerad- oder verzweigtkettiges C₁-C₁₈-Alkyl, gerad- oder verzweigtkettiges C₃-C₁₈-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloal-
kyl, C₆-C₁₆-Aryl oder C₇-C₁₅-Aralkyl darstellt,
R₁₃ II. gerad- oder verzweigtkettiges C₁-C₁₈-Alkyl, das mit -PO(OR₁₂)₂ substituiert ist, Phenyl, das unsubstituiert
oder substituiert ist mit OH, C₇-C₁₅-Aralkyl oder -CH₂OR₁₂, darstellt,
I. Alkylen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Benzyliden, p-Xylylen oder
Cycloalkylen darstellt, und 45
T-SO₂-,-SO₂E-SO₂-,-SO₂E-SO₂-,-CO-, -CO-E-CO-, -COO-E-OCO-, -CO-NG₃-E-NG₃-CO- oder -NG₃-
CO-E-CO-NG₃- darstellt,
worin E Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Alkylen, un-
terbrochen durch oder beendet mit Cyclohexylen mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, darstellt,
wobei das Benzotriazol erhöhte Haltbarkeit und geringe Verlustratenwerte zeigt, wenn die Beschichtung aktinischer
Strahlung ausgesetzt wird, bestätigt durch einen Verlust von weniger als 0,22 Extinktionseinheiten nach Belichtung
für 1200 Stunden, oder weniger als 0,27 Extinktionseinheiten nach 1500 Stunden Belichtung, oder weniger als 0,40
Extinktionseinheiten nach 2500 Stunden Belichtung in einem Xenonbogen-Weather-O-meter. 50

Vorzugsweise ist Komponente (b) eine Verbindung der Formel A'

55



60

65

DE 197 48 658 A 1

worin

G₂ Fluor, Chlor, Cyano, R₃SO₂⁻, CF₃⁻, -CO-G₃, -COO-G₃ oder -CO-N(G₃)₂ darstellt,

G₃ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt,

R₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder diese

5 Phenyl- oder Phenylalkylgruppe, substituiert am Phenylring mit 1 oder 2 Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt,

R₂ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder -CH₂CH₂COOG₄,

worin G₄ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt oder diese Alkylgruppe, substituiert mit OH, unterbrochen durch ein bis sechs Atome -O- oder sowohl substituiert mit OH als auch unterbrochen durch ein bis sechs

10 Atome -O-, darstellt, und

R₃ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder diese Arylgruppe, substituiert mit einer oder zwei Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt.

Bevorzugter ist in der Verbindung der Formel A'

G₂ Fluor, Chlor, Cyano, R₃SO₂⁻, CF₃⁻, -COO-G₃ oder -CO-N(G₃)₂,

15 G₃ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

R₁ Wasserstoff, Phenyl oder α -Cumyl,

R₂ Alkyl mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Phenyl und

R₃ Phenyl oder Alkyl mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen.

Insbesondere sind Verbindungen der Formel A', worin G₂ Phenyl-SO₂⁻, Octyl-SO₂⁻, Fluor oder CF₃⁻ darstellt, R₁ α -

20 Cumyl oder Phenyl darstellt und R₂ tert-Butyl oder tert-Octyl darstellt, bevorzugt.

Vorzugsweise ist das Harz ein wärmehärtbares Acrylmelaminharz oder ein Acrylurethanharz.

Beispiele dieser verschiedenen Reste sind wie nachstehend:

Wenn einer der Reste R₁ bis R₂₁ Alkyl darstellt, sind solche Gruppen beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, 2-Ethylhexyl, tert-Octyl, Lauryl, tert-Dodecyl, Tridecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl und Eicosyl; wenn einer der Reste Alkenyl darstellt, sind solche Gruppen beispielsweise Allyl oder Oleyl; wenn einer der Reste Cycloalkyl darstellt, sind solche Gruppen beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl und Cyclododecyl; wenn einer der Reste Phenylalkyl darstellt, sind solche Gruppen beispielsweise Benzyl, Phenethyl, α -Methylbenzyl und α,α -Dimethylbenzyl; und wenn einer der Reste Aryl darstellt, sind sie beispielsweise Phenyl, Naphthyl oder, wenn mit Alkyl substituiert, sind sie beispielsweise Tolyl und Xylyl. Wenn R₆ Alkyl, substituiert mit einer oder mehreren Gruppen -O- und/oder substituiert mit einer oder mehreren Gruppen -OH ist, kann der Rest -OR₆ beispielsweise (OCH₂CH₂)_wOH oder -(OCH₂CH₂)_wOR₂₁ darstellen, worin w 1 bis 12 ist und R₂₁ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt.

Wenn E Alkylen darstellt, ist es beispielsweise Ethylen, Tetramethylen, Hexamethylen, 2-Methyl-1,4-tetramethylen, Octamethylen, Decamethylen und Dodecamethylen; wenn E Cycloalkylen darstellt, ist es beispielsweise Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cycloheptylen, Cyclooctylen und Cyclododecylene; und wenn E Alkylen, unterbrochen durch oder beendet mit Cyclohexylen, darstellt, ist es beispielsweise der gesättigte Diylrest, abgeleitet von Limonen, hierin Dihydrolimonendiyyl genannt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine Verbindung der Formel III, worin R₁ tert-Butyl darstellt, n 1 ist, R₃ Phenyl darstellt und R₅ -OR₆ darstellt, worin R₆ eine geradkettige oder substituierte Octylgruppe darstellt. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist außerdem eine Verbindung der Formel C, worin n 2 ist, R₁ tert-Butyl darstellt, R₃ Phenyl darstellt und R₅ -O-R₉-O- darstellt, worin R₉ C₂-C₂₄-Alkylen, unterbrochen durch -O- oder durch -CH₂-CHOH-CH₂-O-R₁₄-O-CH₂-CHOH-CH₂- darstellt.

Wenn die vorliegenden Verbindungen einen freien Carboxylrest enthalten, in dem R₂ -CH₂CH₂COOR₆ darstellt, worin R₆ Wasserstoff bedeutet, sind ebenfalls die Alkalimetall- oder Aminsalze der Säuren als Teil dieser Erfindung denkbar, wobei solche UV-Absorptionsmittel aufgrund der erhöhten Wasserlöslichkeit der vorliegenden Verbindungen in wässrigen Systemen verwendet werden können.

R₆, R₇ und R₈ können die nachstehenden C₃-C₁₈-Alkylreste sein, die durch -O-, -S- oder -NR₁₁- unterbrochen sind, und können mit OH substituiert sein: Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Butoxyethyl, Butoxypropyl, Methylthioethyl, CH₃OCH₂CH₂OCH₂CH₂, CH₃CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂, C₄H₉OCH₂CH₂OCH₂CH₂, Ethylthiopropyl, Octylthiopropyl, Dodecyloxypropyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, -CH₂CH₂-NH-C₄H₉, -CH₂CH₂CH₂NH-C₈H₁₇ und -CH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂-CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉.

R₆, R₇, R₈, R₁₁ und R₁₂ können die nachstehenden C₅-C₁₂-Cycloalkylreste sein: Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl oder Cyclodecyl. Im Fall von R₆ kann der Rest ebenfalls mit -OH substituiert sein.

R₇, R₈ und R₁₁ können die nachstehenden Alkenylreste sein: Allyl, Methallyl, 2-n-Hexenyl oder 4-n-Octenyl.

55 Wenn R₆ Alkenyl darstellt, kann es die gleiche Bedeutung wie R₇, R₈ und R₁₁ als Alkenylreste aufweisen, jedoch kann es ebenfalls -CH=CH₂, n-Undec-10-enyl oder n-Octadec-9-enyl sein und es ist ebenfalls möglich, daß der Rest R₆ mit -OH substituiert ist.

R₇ und R₈ können die nachstehenden C₇-C₁₅-Aralkylreste sein: Benzyl, α -Phenethyl, 2-Phenethyl oder 4-tert-Butylbenzyl.

60 Wenn R₁₁, R₁₃ oder R₁₂ Aralkyl darstellen, können sie unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen wie für R₇ oder R₈ aufweisen.

Unabhängig voneinander können R₇, R₈ und R₁₁ die nachstehenden C₆-C₁₄-Arylreste sein: Phenyl, α -Naphthyl oder β -Naphthyl.

Wenn R₇ und R₈ C₁-C₃-Hydroxylalkyl darstellen, können sie die nachstehenden Reste sein: Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl.

Als C₂-C₈-Alkylen können R₉ und R₁₄ die nachstehenden Reste sein: Ethylen, Propylen, Butylen, Hexylen oder Octylen.

Als Alkylen kann R₁₀ die nachstehenden Reste bedeuten, kann jedoch zusätzlich auch Gruppen höheren Molekulargewichts.

DE 197 48 658 A 1

gewichts, wie Decylen oder Dodecylen, darstellen.

Wenn R₉ einen C₄-C₈-Alkenylenrest darstellt, ist der nachstehende ein Beispiel einer geeigneten Gruppe: Butenylen.

Im Fall von R₉ und R₁₄ sind geeignete gerad- oder verzweigtketige C₄-C₁₀-Alkylengruppen, die durch -O- unterbrochen sind, die nachstehenden Gruppen: -CH₂CH₂OCH₂CH₂-⁵, -CH(CH₃) -CH₂-O-CH₂-CH(CH₃), -CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂- und -CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂-.

Wenn R₁₄ einen Cycloalkylenrest darstellt, sind die nachstehenden Gruppen umfaßt: 1,3-Cyclohexylen und 1,4-Cyclohexylen.

Wenn R₁₄ Arylen darstellt, können dies insbesondere die nachstehenden Gruppen sein: 1,3-Phenylen oder 1,4-Phenylene.

Als C₂-C₁₂-Alkylen ist Z eine gerade oder verzweigte Kette. Es ist beispielsweise: Ethylen, Propylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Dodecamethylen, 1,1-Ethyliden, 2,2-Propyliden, 2,2-Amylidien oder 2-Ethylhexamethylen. C₂-C₆-Alkylengruppen sind bevorzugt.¹⁰

Wenn Z C₄-C₁₂-Alkylen darstellt, das durch Sauerstoff unterbrochen ist, dann ist es beispielsweise: -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂, -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂, CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂ oder -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂- und, wenn Alkylen durch Stickstoff unterbrochen ist, bedeutet dies eine Gruppe -N(R₁₆)-, worin R₁₆ wie vorstehend definiert ist, beispielsweise -CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH₂-CH₂-NH-(CH₂)₈- oder -CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)-CH₂-CH(C₂H₅)-(CH₂)₄-.¹⁵

Als C₃-C₁₂-Alkylen, substituiert mit einer Hydroxylgruppe, stellt Z 2-Hydroxytetramethylen, 2-Hydroxyhexamethylen und insbesondere 2-Hydroxytrimethylen dar.

Als Cyclohexylen stellt Z beispielsweise 1,4-Cyclohexylen und insbesondere 1,2-Cyclohexylen dar.²⁰

Als Phenylen stellt Z beispielsweise m-Phenylen oder p-Phenylen dar.

m kann Null, 1 oder 2 sein, jedoch ist es vorzugsweise 2.

p ist vorzugsweise 1, kann jedoch Null sein, wenn sowohl X als auch Y über Stickstoff gebunden sind.

Als C₁-C₈-Alkyl ist R₁ beispielsweise: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, tert-Amyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl oder tert-Octyl. Tert-Butyl ist bevorzugt.²⁵

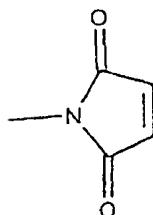
Als C₁-C₁₂-Alkyl können R₁₆, R₁₇ und R₂₀ die gleiche Bedeutung aufweisen wie jene, die vorangehend für R₁ angegeben wird, und können außerdem eine gerad- oder verzweigtketige Nonyl-, Decyl-, Undecyl- oder Dodecylgruppe darstellen.

Wenn R₁₆ und R₁₇ Alkyl, unterbrochen durch Sauerstoffatome, darstellen, sind die betreffenden Beispiele die gleichen wie jene, die vorstehend für Z beschrieben sind.³⁰

Beispiele für R₁₆ und R₁₇ als Aralkyl sind: Benzyl, α -Methylbenzyl, 1-Phenylethyl, α,α -Dimethylbenzyl oder 1-Phenylpropyl.

Wenn Z Ethylen darstellt, können R₁₆ und R₁₇ zusammen ebenfalls Ethylen bilden, das einer Überbrückung durch eine Piperazinringgruppe äquivalent ist.

Wenn Y eine Gruppe -N(R₁₇)- darstellt, bilden R₁₅ und R₁₇ zusammen eine Gruppe -CO-CH=CH-CO- und bilden so mit den Substituenten³⁵



an der Gruppe -X-(Z)_p-.

Die bevorzugte Bedeutung für R₁₅ ist jedoch -CO-C(R₁₈)=CHR₁₄, wobei R₁₈ und R₁₉ vorzugsweise Methyl und insbesondere Wasserstoff sind.⁵⁰

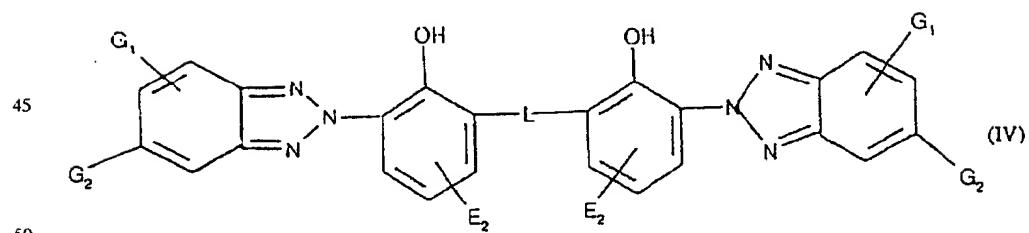
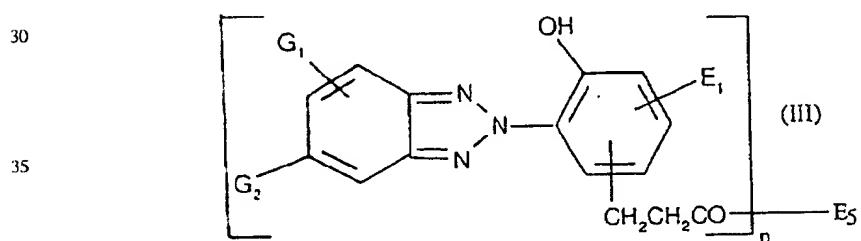
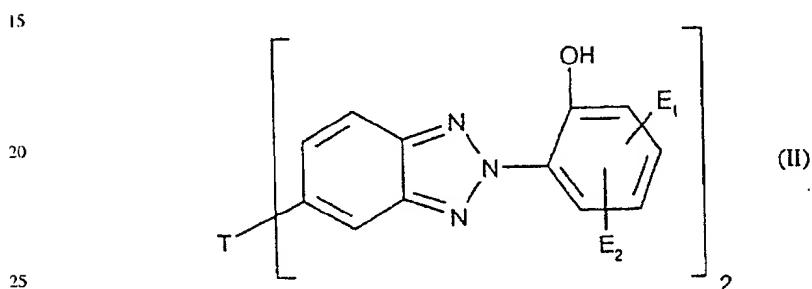
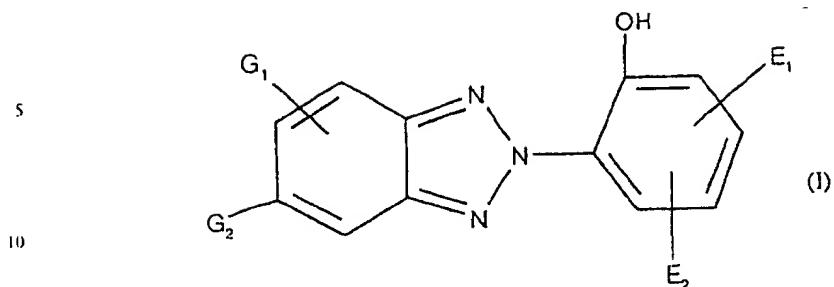
R₂ ist -CH₂-CH₂-CO-O-C(G)=CH₂ und G ist Wasserstoff oder Methyl.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls neue Benzotriazole der Formeln I, II, III oder IV

55

60

65



worin

G₁ Wasserstoff oder Halogen darstellt,

G₂ Cyano, E₃SO₂, E₃SO₂⁻, -COOG₃, CF₃⁻, -P(O)(C₆H₅)₂, -CO-G₃, -CO-NHG₃ oder -CO-N(G₃)₂ darstellt,

55 G₃ gerad- oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, gerad- oder verzweigtketiges Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder diese Phenyl- oder Phenylalkylgruppe, substituiert am Phenylring mit 1 bis 4 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt,

E₁ Wasserstoff, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder diese Phenyl- oder Phenylalkylgruppe, substituiert am Phenylring mit 1 bis 4 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt,

E₂ gerad- oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, gerad- oder verzweigtketiges Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder diese Phenyl- oder Phenylalkylgruppe, substituiert am Phenylring mit 1 bis 3 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt; oder E₂ Hydroxyl oder -OE₄, worin E₄ gerad- oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen

65 darstellt; oder diese Alkylgruppe, substituiert mit einer oder mehreren Gruppen -OH, -O-E₁₁, -OE₄, -NCO oder -NH₂ oder Gemischen davon; oder diese Alkyl- oder Alkenylgruppe, unterbrochen durch eine oder mehrere Gruppen -O-, -NII- oder -NI₂- oder Gemische davon, die unsubstituiert oder mit einer oder mehreren Gruppen -OII, -OE₄ oder -NII₂ oder Gemischen davon substituiert sein können, darstellt; oder E₂ -SE₃, -NHE₃ oder -N(E₃)₂ darstellt; oder E₂

DE 197 48 658 A 1

$-(\text{CH}_2)_m-\text{CO-X-(Z)}_p-\text{Y-E}_{15}$

darstellt,

worin

X -O- oder -N(E₁₆)- darstellt,

Y -O- oder -N(E₁₇)- darstellt;

Z C₂-C₁₂-Alkylen, C₄-C₁₂-Alkylen, unterbrochen durch ein bis drei Stickstoffatome, Sauerstoffatome oder ein Gemisch davon darstellt, oder C₃-C₁₂-Alkylen, Butenylens, Butinylen, Cyclohexylen oder Phenylens, jeweils substituiert mit einer Hydroxylgruppe, darstellt,

in Null, 1 oder 2 ist,

p 1 ist oder p ebenfalls Null ist, wenn X und Y-N(E₁₆)- bzw. -N(E₁₇)- darstellen,

E₁₅ eine Gruppe -CO-C(E₁₈)=C(I)E₁₉ darstellt oder, wenn Y -N(E₁₇)- darstellt, zusammen mit E₁₇ eine Gruppe -CO-CH=CH-CO- darstellt, worin E₁₈ Wasserstoff oder Methyl darstellt und E₁₉ Wasserstoff, Methyl oder -CO-X-E₂₀ darstellt, worin E₂₀ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder eine Gruppe der Formel

5

10

15

20

25

30

35

40

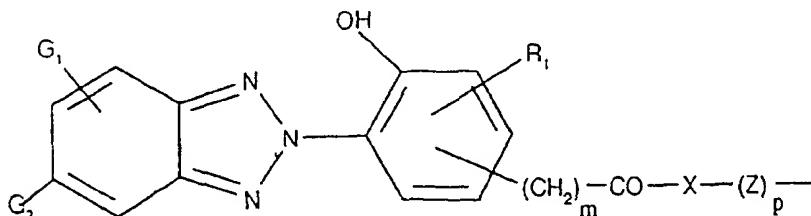
45

50

55

60

65



darstellt.

worin die Symbole G₁, G₂, X, Z, m und p die vorstehend definierten Bedeutungen aufweisen und E₁₆ und E₁₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkyl, unterbrochen durch 1 bis 3 Sauerstoffatome, darstellen oder Cyclohexyl oder C₇-C₁₅-Aralkyl darstellt und E₁₆ zusammen mit E₁₇ im Fall, wenn Z Ethylen darstellt, ebenfalls Ethylen bildet,

n 1 oder 2 ist,

wenn n 1 ist, E₅ Cl, OE₆ oder NE₇E₈ darstellt oder E₅-PO(OE₁₂)₂, -OSi(E₁₁)₃ oder -OCO-E₁₁ darstellt, oder gerad- oder verzweigtketiges C₁-C₂₄-Alkyl, das durch -O-, -S- oder -NE₁₁ unterbrochen ist und das unsubstituiert oder mit -OH oder -OCO-E₁₁ substituiert sein kann, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder mit -OH substituiert ist, gerad- oder verzweigtketiges C₂-C₁₈-Alkenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit -OH, C₇-C₁₅-Aralkyl, -CH₂-CHOH-E₁₃ oder Glycidyl, darstellt,

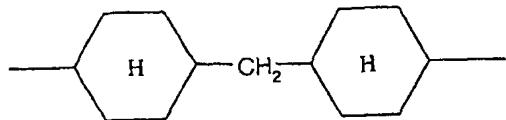
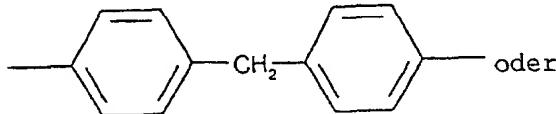
E₆ Wasserstoff, gerad- oder verzweigtketiges C₁-C₂₄-Alkyl, das unsubstituiert oder mit einer oder mehreren Gruppen OH, OH₂ oder NH₂ substituiert ist, darstellt oder -OE₆-(OCH₂CH₂)_wOH oder -(OCH₂CH₂)_wOE₂₁ darstellt, worin w 1 bis 12 ist und E₂₁ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt,

E₇ und E₈ unabhängiger Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, gerad- oder verzweigtketiges C₃-C₁₈-Alkyl, das durch -O-, -S- oder -NE₁₁- unterbrochen ist, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder C₁-C₃-Hydroxylalkyl darstellen, oder E₇ und E₈ zusammen mit dem N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morphinring darstellen,

wenn n 2 ist, E₅ einen der zweiwertigen Reste -O-E₉-O- oder -N(E₁₁)-E₁₀-N(E₁₁)- darstellt,

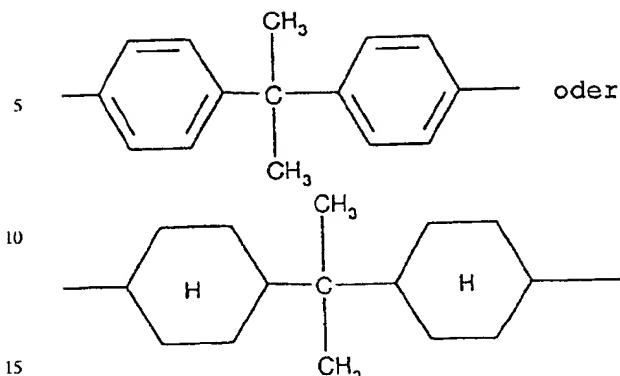
E₉ C₂-C₈-Alkylen, C₄-C₈-Alkenylen, C₄-Alkinylen, Cyclohexylen, gerad- oder verzweigtketiges C₄-C₁₀-Alkylen, das durch -O- oder durch -CH₂-CHOH-CH₂-O-E₁₄-O-CH₂-CHOH-CH₂- unterbrochen ist, darstellt,

E₁₀ gerad- oder verzweigtketiges C₂-C₁₂-Alkylen darstellt, das durch -O-, Cyclohexylen oder



unterbrochen sein kann, oder E₁₀ und E₁₁ mit den zwei Stickstoffatomen einen Piperazinring bilden, E₁₄ gerad- oder verzweigtketiges C₂-C₈-Alkylen, gerad- oder verzweigtketiges C₄-C₁₀-Alkylen, das durch -O-, Cycloalkylen, Arylen oder

DE 197 48 658 A 1



unterbrochen sein kann, darstellt, worin E₇ und E₈ unabhängig Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellen, oder E₇ und E₈ zusammen Alkylen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, 3-Oxapentamethylen, 3-Iminopentamethylen oder 3-Methyliminopentamethylen darstellen,

E₁₁ Wasserstoff, gerad- oder verzweigtketiges C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, gerad- oder verzweigtketiges C₃-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₁-Aryl oder C₆-C₁₁-Aralkyl darstellt;

E₁ gerad- oder verzweigtkettiges C₁-C_n-Alkyl, gerad- oder verzweigtkettiges C₂-C_n-Alkenyl, C₂-C_n-Cycloalkyl, C₂-C_n-Heterocyclen, C₂-C_n-Aryl oder C₇-C₁₅-Araalkyl darstellt;

C_12 -grad oder verzweigliches C_1-C_{18} -Alkyl, gerad- oder verzweigliches C_3-C_{18} -Alkenyl, C_5-C_{10} -Cycloalkyl, C_6-C_{16} -Aryl oder C_7-C_{15} -Aralkyl darstellt.

25 E₁₃H, gerad- oder verzweigtketiges C₁-C₁₈-Alkyl, das mit -PO(OE₁₂)₂ substituiert ist, Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit OH, C₇-C₁₅-Aralkyl oder -CH₂OE₁₂, darstellt,

E₃ Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder diese Anderungen, substituiert mit einem oder mehreren Alkyl-1 bis 4-X-Substituenten.

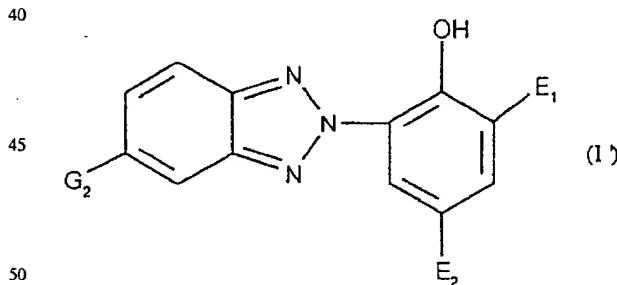
30 Kohlenstoffatomen oder diese Arylgruppe, substituiert mit einem oder zwei Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder 1,1,2,2-Tetrahydronaphthalen, worin der Perfluoralkylrest 6 bis 16 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt, L Alkylen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkylenen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen Benzyliden, *n*-Xylylen oder Cy-

E Alkylen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkylenen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Benzyliden, p-Xylylen oder Cycloalkylen darstellt, und

T_n-SO_n, -SO_n²⁻, -SO-E-SO_n, -SO_n²⁻E-SO_n²⁻, -CO_n, -CO-E-CO_n, -COO-E-OCO_n oder -CO-NG_n-E-NG_n-CO darstellt, worin E Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Alkylen, unterbrochen durch oder beendete mit Cyclohexylen mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt.

35) Caten durch oder beendet mit Cyclohexylen mit 8 bis 12 Komponentenatomen, darstellt; G₅ G₃ oder Wasserstoff darstellt und mit der Maßgabe, daß E₁ nicht Phenylalkyl darstellt, wenn G₂ E₃SO- oder E₃SO₂-darstellt.

Vorzugsweise ist das neue Benzotriazol eine Verbindung der Formel I'



worin

G_2 Cyano, $E_3SO_2^-$, CF_3^- , -COO-G₃, -CO-NHG₃ oder -CO-N(G₃)₂ darstellt,

55 G₃ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt,

E₁ Wasserstoff, Phenyl, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder diese Phenyl- oder Phenylalkylgruppe, substituiert am Phenylring mit 1 oder 2 Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt,

E_2 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOG}_4$, worin G_4 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt oder diese Alkylgruppe, substituiert mit OH, unterbrochen durch ein bis sechs Atome -O- oder sowohl substituiert mit OH als auch unterbrochen durch ein bis sechs Atome -O-

E₃ Alkyl mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder diese Arylgruppe, substituiert mit einem oder zwei Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt und mit der Maßgabe, daß E₁ nicht Phenylalkyl darstellt, wo E₁ E₂ O₁ und E₂ E₃ O₂ darstellen.

mit der Maßgabe, daß E₁ nicht Phenylalkyl darstellt.

Bevorzugter ist in der Verbindung der Formel F_G-Cyan-F-SO₂-CF₃-CO(G) oder CO(N(G))

G_2 Cyano, $E_3SO_2^-$, CF_3^- , -CO-G₃ oder -G₁-Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen

G₃: Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatome
 E: Wasserstoff, Phenyl oder α -Cumyl

DE 197 48 658 A 1

E₂ Alkyl mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und

E₃ Phenyl oder Octyl und

mit der Maßgabe, daß E₁ nicht α-Cumyl darstellt, wenn G₂ E₃SO₂- darstellt.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I', worin G₂ CF₃- darstellt, E₁ α-Cumyl darstellt und E₂ tert-Butyl oder tert-Octyl darstellt, bevorzugt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls eine Zusammensetzung, stabilisiert gegen thermischen, oxidativen oder durch Licht induzierten Abbau, umfassend

- (a) ein organisches Material, das thermischem, oxidativem oder durch Licht induziertem Abbau unterliegt, und
- (b) eine wirksam stabilisierende Menge einer Verbindung der Formel I, II, III oder IV.

Vorzugsweise ist das organische Material ein natürliches, halbsynthetisches oder synthetisches Polymer, insbesondere ein thermoplastisches Polymer.

Am meisten bevorzugt ist das Polymer ein Polyolefin oder Polycarbonat, insbesondere Polyethylen oder Polypropylen, ganz besonders Polypropylen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das organische Material ein Harz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem wärmehärtbaren Acrylmelaminharz, einem Acrylurethanharz, einem Epoxycarboxyharz, einem Silan-modifizierten Acrylmelamin, einem mit Melamin verneitzen Acrylharz mit Carbamatseitengruppen oder einem mit Carbamatgruppen enthaltendem Melamin vernetzten Acrylpolyolharz.

Am meisten bevorzugt ist das Harz ein wärmehärtbares Acrylmelaminharz oder ein Acrylurethanharz.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das organische Material ein Aufzeichnungsmaterial.

Die Aufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung sind für druckempfindliche Kopiersysteme, Fotokopiersysteme unter Verwendung von Mikrokapseln, wärmeempfindliche Kopiersysteme, fotografische Materialien und Tintenstrahldruck geeignet.

Die Aufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung zeichnen sich durch eine unerwartete Verbesserung der Qualität, insbesondere bezüglich der Lichtechnik, aus.

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien weisen den für die besondere Verwendung bekannten Aufbau auf. Sie bestehen aus einem üblichen Träger, beispielsweise Papier oder Kunststoffolie, der mit einer oder mehreren Schichten beschichtet wurde. In Abhängigkeit von der Materialart enthalten diese Schichten die geeigneten erforderlichen Komponenten, im Fall von fotografischen Materialien beispielsweise Silberhalogenidemulsionen, Farbstoffkuppler, Farbstoffe und dergleichen. Material, das für Tintenstrahldruck besonders geeignet ist, weist auf einem üblichen Träger eine Schicht auf, die besonders für Druckfarbe absorbierend wirkt. Unbeschichtetes Papier kann ebenfalls für Tintenstrahldruck verwendet werden. In diesem Fall wirkt das Papier gleichzeitig als Trägermaterial und als Druckfarbenabsorptionsschicht. Geeignetes Material für Tintenstrahldruck ist beispielsweise in US-A-5 073 448 (durch Bezugnahme in diese Beschreibung aufgenommen) beschrieben.

Das Aufzeichnungsmaterial kann auch durchsichtig sein, wie beispielsweise im Fall von Projektionsfolien.

Die Verbindungen der Formel I, II, III oder IV können in der Papierherstellung in das Trägermaterial bereits bei der Herstellung des letzteren eingearbeitet werden, zum Beispiel, indem sie zu Papierzellstoff gegeben werden. Ein weiteres Verfahren zum Aufräumen ist das Besprühen des Trägermaterials mit einer wässrigen Lösung der Verbindungen der Formel I, II, III oder IV oder die Zugabe der Verbindungen zu der Beschichtungszusammensetzung.

Beschichtungszusammensetzungen, die für durchsichtige, zur Projektion geeignete Aufzeichnungsmaterialien vorgesehen sind, dürfen keine Teilchen enthalten, die Licht streuen, beispielsweise Pigmente und Füllstoffe.

Die Farbstoff-bindende Beschichtungszusammensetzung kann eine Vielzahl anderer Additive, beispielsweise Antioxidantien, Lichtstabilisatoren (einschließlich auch UV-Absorptionsmittel, die nicht zu den UV-Absorptionsmitteln der Erfindung gehören), Viskositätsverbesserer, Fluoreszenzaufhellungsmittel, Biozide und/oder antistatische Mittel, enthalten.

Die Beschichtungszusammensetzung wird gewöhnlich wie nachstehend hergestellt: die wasserlöslichen Komponenten, beispielsweise der Binder, werden in Wasser gelöst und miteinander verrührt. Die festen Komponenten, beispielsweise Füllstoffe und andere Additive, die bereits beschrieben wurden, werden in diesem wässrigen Medium dispergiert. Die Dispersion wird vorzugsweise mit Vorrichtungen, beispielsweise Ultraschallsonden, Turbinenrührer, Homogenisatoren, Kolloidmühlen, Kugelmühlen, Sandmühlen, Hochgeschwindigkeitsrührer und dergleichen ausgeführt. Die Verbindungen der Formeln I, II, III und IV können leicht in die Beschichtungszusammensetzung eingearbeitet werden.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial enthält vorzugsweise 1 bis 5000 mg/m², insbesondere 50–1200 mg/m², einer Verbindung der Formel I.

Wie bereits erwähnt, umfassen die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien ein breites Gebiet. Die Verbindungen der Formel I, II, III oder IV können beispielsweise in druckempfindlichen Kopiersystemen verwendet werden. Sie können entweder in das Papier eingearbeitet werden, um die mikroeingekapselten Farbstoffvorstufen vor Licht zu schützen, oder in den Binder der Entwicklerschicht, um die dort gebildeten Farbstoffe zu schützen.

Fotokopiersysteme unter Verwendung von lichtempfindlichen Mikrokapseln, welche durch Druck entwickelt werden, sind in US-A-4 416 966, 4 483 912, 4 352 200, 4 535 050, 4 536 463, 4 551 407, 4 562 137 und 4 608 330, ebenfalls in EP-A-139 479, EP-A-162 664, EP-A-164 931, EP-A-237 024, EP-A-237 025 oder EP-A-260 129 beschrieben. In allen diesen Systemen können die Verbindungen in der Farbstoffempfangsschicht eingesetzt werden. Die Verbindungen können jedoch auch in der Donorschicht eingesetzt werden, um die Farbbildner vor Licht zu schützen.

Fotografische Materialien, die stabilisiert werden können, sind fotografische Farbstoffe und Schichten, die solche Farbstoffe oder Vorstufen davon enthalten, z. B. fotografisches Papier und fotografische Folien. Geeignete Materialien sind beispielsweise in US-A-5 364 749 (durch den Hinweis in die Beschreibung aufgenommen) beschrieben. Die Verbindungen der Formel I, II, III oder IV wirken hier als UV-Filter gegen elektrostatische Blitze. In farbfotografischen Ma-

DE 197 48 658 A 1

Materialien werden Kuppler und Farbstoffe ebenfalls gegen photochemische Zersetzung geschützt.

Die vorliegenden Verbindungen können für alle Arten farbfotografischer Materialien verwendet werden. Beispielsweise können sie für Farbabzugspapier, Farbumkehrpapier, direkt-positives Farbpapier, Farbnegativfilm, Farbpositivfilm, Farbumkehrfilm usw. verwendet werden. Sie werden vorzugsweise unter anderem für farbfotografische Materialien, die ein Umkehrsubstrat enthalten, oder zur Herstellung von Positiven verwendet.

Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien enthalten gewöhnlich einen Träger, eine blauempfindliche und/oder grünempfindliche und/oder rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und, falls erwünscht, eine Schutzschicht, wobei die Verbindungen vorzugsweise entweder in der grünempfindlichen oder in der rotempfindlichen oder in einer Schicht zwischen grünempfindlicher und rotempfindlicher Schicht oder in einer Schicht auf den Silberhalogenidemulsionsschichten vorliegen.

Die Verbindungen der Formeln I, II, III oder IV können in Aufzeichnungsmaterialien auf der Grundlage der Prinzipien der Photopolymerisation, Photoplastifizierung oder Aufreissen von Mikrokapseln oder in Fällen, in denen wärmeempfindliche und lichtempfindliche Diazoniumsalze, Leukofarbstoffstoffe mit einem Oxidationsmittel oder Farbstofflactone mit Lewis-Säuren verwendet werden, angewendet werden.

Außerdem können sie in Aufzeichnungsmaterialien für Farbstoffdiffusionstransferdruck, Thermowachstransferdruck und nicht-Matrixdruck oder zur Verwendung mit elektrostatischen, elektrographischen, elektrophoretischen, magnetographischen und Laser-elektrophotographischen Drucken und Stift-Plottern verwendet werden. Von den vorstehenden Aufzeichnungsmaterialien für Farbstoffdiffusionstransferdruck sind beispielsweise jene, beschrieben in EP-A-507 734, bevorzugt.

Sie können auch in Druckfarben, beispielsweise für Tintenstrahldruck, wie z. B. zusätzlich in US-A-5 098 477 (durch diesen Hinweis in die Offenbarung aufgenommen) beschrieben, verwendet werden.

Die erfundungsgemäßen Verbindungen zeigen ausgezeichnete hydrolytische Stabilität, Handhabung und Lagerungsstabilität sowie gute Beständigkeit gegen Extraktionsvermögen, wenn sie in einer stabilisierten Zusammensetzung vorliegen.

Die Vorgehensweise zur Herstellung der vorliegenden Verbindungen wird im Stand der Technik beschrieben. Die erforderlichen Zwischenprodukte zur Herstellung der vorliegenden Verbindungen sind größtenteils Handelsgegenstände. Bevorzugte Verbindungen sind jene, worin X und Y -O- sind; insbesondere jene, worin sowohl X als auch Y -O- sind. Im allgemeinen schließen Polymere, die stabilisiert werden können, ein:

1. Polymere von Monoolefinen und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybut-1-en, Poly-4-methylpent-1-en, Polysopren oder Polybutadien, sowie Polymere von Cycloolefinen, beispielsweise Cyclopenten oder Norbornen, Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z. B. hochdichtes Polyethylen (HDPE), niederdichtes Polyethylen (LDPE), linear niederdichtes Polyethylen (LLDPE), verzweigtes niederdichtes Polyethylen (BLDPE).
2. Polyolefine, d. h. Polymere von Monoolefinen, die im vorangehenden Absatz beispielhaft angegeben wurden, vorzugsweise Polyethylen und Polypropylen, können durch unterschiedliche, insbesondere durch die nachstehenden Verfahren, hergestellt werden:
 - a) Radikalische Polymerisation (normalerweise unter Hochdruck und bei erhöhter Temperatur).
 - b) Katalytische Polymerisation unter Verwendung eines Katalysators, der normalerweise ein oder mehr als ein Metall der Gruppen IVb, Vb, VIb oder VIII des Periodensystems der Elemente enthält. Diese Metalle haben gewöhnlich einen oder mehr als einen Liganden, im allgemeinen Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder π - oder σ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können in freier Form oder fixiert an Substraten vorliegen, im allgemeinen an aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid. Diese Katalysatoren können in dem Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können als solche bei der Polymerisation verwendet werden oder zusätzliche Aktivatoren können verwendet werden, im allgemeinen Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxane oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa des Periodensystems der Elemente sind. Die Aktivatoren können zweckmäßigerweise mit zusätzlichen Ester-, Ether-, Amin- oder Silyl-ethergruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich Phillips-, Standard Oil Indiana-, Ziegler(-Natta)-, TNZ(DuPont)-, Metallocen- oder Single site-Katalysatoren (SSC) genannt.
 3. Gemische von Polymeren, die unter 1) angeführt wurden, zum Beispiel Gemische von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (zum Beispiel PP/HDPE, PP/LDPE) und Gemische von verschiedenen Polyethylenarten (zum Beispiel LDPE/HDPE).
 4. Copolymeren von Monoolefinen und Diolefinen miteinander oder mit anderen Vinylmonomeren, zum Beispiel Ethylen/ Propylen-Copolymere, linear niederdichtes Polyethylen (LLDPE) und dessen Gemische mit niederdichtem Polyethylen (LDPE), Propylen/But-1-en-Copolymere, Propylen/Isobutylen-Copolymere, Ethylen/But-1-en-Copolymere, Ethylen/Hexen-Copolymere, Ethylen/Methylpenten-Copolymere, Ethylen/Hepten-Copolymere, Ethylen/Octen-Copolymere, Propylen/Butadien-Copolymere, Isobutylen/Isopren-Copolymere, Ethylen/Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen/Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen/Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymeren mit Kohlenmonoxid oder Ethylen/Acrylicsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere) sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylen-Norbornen sowie Gemische von solchen Copolymeren miteinander und mit Polymeren, die in 1) vorstehend angeführt wurden, zum Beispiel Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA), LDPE/Ethylen-Acrylicsäure-Copolymere (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA und alternierende oder statistische Polyalkylen/Kohlenmonoxid-Copolymere und Gemische davon mit anderen Polymeren, z. B. Polyamiden.
 5. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α -methylstyrol).

DE 197 48 658 A 1

6. Copolymeren von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie zum Beispiel Styrol/Butadien, Styrol/Acrylnitril, Styrol/Akylmethacrylat, Styrol/Butadien/ Akylacrylat, Styrol/Butadien/Akylmethacrylat, Styrol/Maleinsäureanhydrid, Styrol/Acrylnitril/Methylacrylat; Gemische hoher Schlagfestigkeit aus Styrolcopolymerisaten und anderem Polymer, zum Beispiel Polyacrylat, ein Dienpolymer oder ein Ethylen/Propylen/Dienterpolymer; und Blockcopolymere von Styrol, zum Beispiel Styrol/Butadien/Styrol, Styrol/Isopren/Styrol, Styrol/Ethylen/ Butylen/Styrol oder Styrol/Ethylen/Propylen/Styrol. 5
7. Ppropfcopolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, zum Beispiel Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere; Styrol und Acrylnitril (oder Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleimid auf Polybutadien; Styrol und Alkylacrylate oder -methacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen/ Propylen/Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat/Butadien-Copolymeren sowie Gemische davon mit den unter 6) aufgeführten Copolymeren, zum Beispiel die Copolymergemische, bekannt als ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymeren. 10
8. Halogenhaltige Polymere, wie Polychloropren, chlorierte Kautschuke, chloriertes oder sulfochloriertes Polyethylen, Copolymeren von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrin-Homo- und -Copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, zum Beispiel Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid sowie Copolymeren davon, wie Vinylchlorid/Vinylidenchlorid-, Vinylchlorid/Vinylacetat- oder Vinylidenchlorid/Vinylacetat-Copolymere. 15
9. Polymere, die abgeleitet sind von α,β -ungesättigten Säuren und Derivaten davon, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile, schlagzäh modifiziert mit Butylacrylat. 20
10. Copolymeren von Monomeren, die unter 9) aufgeführt wurden, miteinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, zum Beispiel Acrylnitril/Butadien-Copolymere, Acrylnitril/Akylacrylat-Copolymere, Acrylnitril/Akkoxyalkylacrylat- oder Acrylnitril/Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril/Akylmethacrylat/Butadien-Terpolymeren. 25
11. Polymere, die von ungesättigten Alkoholen und Aminen abgeleitet sind, oder Acylderivate davon oder Acetale davon, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylstcarat, Polyvinylbenzoat, Polyvinylmalcat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat oder Polyallylmelamin sowie deren Copolymeren mit Olefinen, die unter 1) vorstehend erwähnt wurden. 30
12. Homopolymere und Copolymeren von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglycole, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Copolymeren davon mit Bisglycidylethern. 30
13. Polyacetale, wie Polyoxymethylene und jene Polyoxymethylene, die Ethylenoxid als Comonomer enthalten, Polyacetale, modifiziert mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS. 40
14. Polypyhenylenoxide und -sulfide und Gemische von Polypyhenylenoxiden mit Styrolpolymeren oder Polyamiden. 35
15. Polyurethane, die einerseits von Polyethern, Polyesteren oder Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen und andererseits von aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten sowie Vorstufen davon abgeleitet sind. 45
16. Polyamide und Copolyamide, die abgeleitet sind von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide, ausgehend von m-Xyldiamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethylen diamin und Isophthalsäure oder/und Terephthalsäure und gegebenenfalls mit einem Elastomer als Modifizierungsmittel, zum Beispiel Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalimid oder Poly-m-phenylenisophthalamid; und auch Blockcopolymere der vorstehend angeführten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepropften Elastomeren; oder mit Polyethern, zum Beispiel mit Polyethylenglycol, Polypropylenglycol oder Polytetramethylenglycol; sowie Polyamide oder Copolyamide, modifiziert mit EPDM oder ABS, und Polyamide, die während der Herstellung kondensiert werden (RIM-Polyamid-Systeme). 45
17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-Imide, und Polybenzimidazole. 50
18. Polyester, die abgeleitet sind von Dicarbonsäuren und Diolen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylen terephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexantereephthalat und Polyhydroxybenzoate sowie Block-Copolyether-Ester, abgeleitet von Polyethern mit Hydroxylengruppen und auch Polyester, modifiziert mit Polycarbonaten oder MBS. 55
19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.
20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.
21. Vernetzte Polymere, abgeleitet von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoffen und Melaminen andererseits, wie Phenol/Formaldehydharzen, Harnstoff/Formaldehydharzen und Melamin/Formaldehydharzen. 55
22. Trocknende und nichttrocknende Alkydharze.
23. Ungesättigte Polyesterharze, abgeleitet von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel und auch halogenhaltige Modifizierungen davon niederer Entflammbarkeit. 60
24. Vernetzbare Acrylharze, abgeleitet von substituierten Acrylaten, wie Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten oder Polyesteracrylaten.
25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, vernetzt mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen. 65
26. Vernetzte Epoxidharze, abgeleitet von Polyepoxiden, zum Beispiel von Bisglycidylethern oder von cycloaliphatischen Diepoxiden.
27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Kautschuk, Gelatine und chemisch modifizierte homologe Derivate davon, wie Celluloseacetate, Cellulosepropionate und Cellulosebutyrate oder die Celluloseether, wie Methylcellulose;

DE 197 48 658 A 1

sowie Naturharze und deren Derivate.

28. Gemische von Polymeren, die vorstehend genannt wurden (Polymerblends), zum Beispiel PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6,6 und Copolymeren, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.

5 29. Natürlich vorkommende und synthetische organische Materialien, die rein monomere Verbindungen oder Gemische solcher Verbindungen sind, zum Beispiel Mineralöle, tierische und pflanzliche Fette, Öl und Wachse oder Öle, Fette und Wachse, basierend auf synthetischen Estern (zum Beispiel Phthalaten, Adipaten, Phosphaten oder Trimellitatene) und auch Gemische von synthetischen Estern mit Mineralölen in beliebigen Gewichtsverhältnissen, im allgemeinen jene, die als Spinnmittel verwendet werden, sowie wässrige Emulsionen solcher Materialien.

10 30. Wässrige Emulsionen natürlichen oder synthetischen Kautschuks, zum Beispiel natürlicher Latex oder Latizes von carboxylierten Styrol/Butadien-Copolymeren.

15 31. Polysiloxane, wie die weichen hydrophilen Polysiloxane, die zum Beispiel in der US-Patentschrift Nr. 4 259 467 beschrieben wurden, und die harten Polyorganosiloxane, die zum Beispiel in der US-Patentschrift Nr. 4 355 147 beschrieben wurden.

32. Polyketimine in Kombination mit ungesättigten acrylischen Polyacetooacetatharzen oder mit ungesättigten Acrylharen. Die ungesättigten Acrylharschließen die Urethanacrylate, Polyetheracrylate, Vinyl- oder Acrylco-polymeren mit ungesättigten Seitengruppen und die acrylierten Melamine ein. Die Polyketimine werden aus Polyaminen und Ketonen in Gegenwart eines Säurekatalysators hergestellt.

20 33. Strahlungshärtbare Massen, enthaltend ethylenisch ungesättigte Monomere oder Oligomere und ein polyunge-sättigtes aliphatisches Oligomer.

34. Epoxymelaminharze, wie lichtstabile Epoxyharze, vernetzt mit einem epoxyfunktionell coverethertem Melaminharz mit hohem Feststoffanteil, wie LSE 4103 (Monsanto).

25 Im allgemeinen werden die Verbindungen der vorliegenden Erfindung in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-% der stabilisierten Masse angewendet, obwohl dies mit dem besonderen Substrat und der Anwendung schwanken wird. Ein vortilhaftcr Bereich beträgt etwa 0,05 bis etwa 3%, insbesondere 0,05 bis etwa 1%.

Die Stabilisatoren der vorliegenden Erfindung können leicht in organische Polymere durch übliche Techniken in jeder geeigneten Stufe vor der Herstellung der Formgegenstände davon eingegeben werden. Zum Beispiel kann der Stabilisator mit dem Polymer in Trockenpulverform vermischt werden oder eine Suspension oder Emulsion des Stabilisators kann mit einer Lösung, Suspension oder Emulsion des Polymers vermischt werden. Die erhaltenen stabilisierten Polymermassen der Erfindung können gegebenenfalls auch etwa 0,01 bis etwa 5%, vorzugsweise etwa 0,025 bis etwa 2%, insbesondere etwa 0,1 bis etwa 1 Gew.-%, verschiedene übliche Additive enthalten, wie die nachstehenden aufgeführten Materialien oder Gemische davon.

35 1. Antioxidantien
1.1. Alkylierte Monophenole, zum Beispiel

2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol

2-tert.Butyl-4,6-dimethylphenol

2,6-Di-tert.butyl-4-ethylphenol

40 2,6-Di-tert.butyl-4-n-butylphenol

2,6-Di-tert.butyl-4-iso-butylphenol

2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol

2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol

2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol

45 2,4,6-Tricyclohexylphenol

2,6-Di-tert.butyl-4-methoxymethylphenol.

1.2. Alkylierte Hydrochinone, zum Beispiel

2,6-Di-tert.butyl-4-methoxyphenol

2,5-Di-tert.butylhydrochinon

50 2,5-Di-tert.amylhydrochinon

2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol.

1.3. Hydroxylierte Thiodiphenylether, zum Beispiel

2,2'-Thiobis(6-tert.butyl-4-methylphenol)

2,2'-Thiobis(4-octylphenol)

55 4,4'-Thiobis(6-tert.butyl-3-methylphenol)

4,4'-Thiobis(6-tert.butyl-2-methylphenol).

1.4. Alkyliedensphenole, zum Beispiel

2,2'-Methylenbis(6-tert.butyl-4-methylphenol)

2,2'-Methylenbis(6-tert.butyl-4-ethylphenol)

60 2,2'-Methylenbis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)phenol]

2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-cyclohexylphenol)

2,2'-Methylenbis(6-nonyl-4-methylphenol)

2,2'-Methylenbis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol]

2,2'-Methylenbis[6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol]

65 2,2'-Methylenbis(4,6-di-tert.butylphenol)

2,2'-Ethylenbis(4,6-di-tert.butylphenol)

2,2'-Ethylenbis(6-tert.butyl-4-isobutylphenol)

4,4'-Methylenbis(2,6-di-tert.butylphenol)

DE 197 48 658 A 1

4,4'-Methylenbis(6-tert.butyl-2-methylphenol)	
1,1-Bis(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan	
2,6-Di(3-tert.butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol	
1,1,3-Tris(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan	
1,1-Bis(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan	5
Ethyleneglycolbis[3,3-bis(3'tert.butyl-4'-hydroxyphenyl)butyrate]	
Di(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)dicyclopentadien	
Di[2-(3'-tert.-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert.butyl-4-methylphenyl]terephthalat.	
1.5. Benzylverbindungen, zum Beispiel	
1,3,5-Tri(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol	10
Di(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid	
3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzylmercaptoessigsäureisoctylester	
Bis(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiolterephthalat	
1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat	
1,3,5-Tris(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat	15
3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzylphosphorsäuredioctadecylester	
Calciumsalz von 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzylphosphorsäuremonoethylester.	
1.6. Acylaminophenole, zum Beispiel	
Laurinsäure-4-hydroxyanilid	
Stearinsäure-4-hydroxyanilid	20
2,4-Bis-(octylmercapto)-6-(3,5-tert.butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin	
Octyl-N-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)carbamat.	
1.7. Ester von β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. mit	
Methanol	
Octadecanol	25
1,6-Hexandiol	
Neopentylglycol	
Thiodiethylenglycol	
Triethanolamin	
Diethylenglycol	30
Triethylenglycol	
Pentaerythrit	
Tris(hydroxyethyl)isocyanurat	
Dihydroxyethyloxalsäurediamid	
Trisopropanolamin.	35
1.8. Ester von β -(5-tert.Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. mit	
Methanol	
Octadecanol	40
1,6-Hexandiol	
Neopentylglycol	
Thiodiethylenglycol	
Triethanolamin	
Diethylenglycol	
Triethylenglycol	45
Pentaerythrit	
Tris(hydroxyethyl)isocyanurat	
Dihydroxyethyloxalsäurediamid	
Trisopropanolamin.	
1.9. Amide von β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, z. B.	50
N,N'-Di(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylenediamin	
N,N'-Di(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)trimethylenediamin	
N,N'-Di(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin.	
1.10. Diarylamine, zum Beispiel	
Diphenylamin, n-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin, Reaktionsprodukt von N-Phenylbenzylamin und 2,4,4'-Trimethylpenten, Reaktionsprodukt von Diphenylamin und 2,4,4'-Trimethylpenten, Reaktionsprodukt von N-Phenyl-1-naphthylamin und 2,4,4'-Trimethylpenten.	55
2. UV-Absorptionsmittel und Lichtstabilisatoren	
2.1. 2-(2-Hydroxyphenyl)benzotriazole, zum Beispiel die 5'-Methyl-, 3',5'-Di-tert.butyl-, 5'-tert.Butyl-, 5'-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-, 5-Chlor-3',5'-di-tert.butyl-, 5-Chlor-3'-tert.butyl-5'-methyl-, 3'-sec.Butyl-5'-tert.-butyl-, 4'-Octoxy-, 3',5'-Di-tert.amyl-, 3',5'-Bis(α,α -dimethylbenzyl), 3'-tert.Butyl-5'-(2-(ω -hydroxyocta-(ethylenoxy)carbonyl)ethyl)-, 3'-Dodecyl-5'-methyl-, 3'-tert.Butyl-5'-(2-octyloxycarbonyl)ethyl- und dodecylierte 5'-Methylderivate.	60
2.2. 2-Hydroxybenzophenone, zum Beispiel die 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivate.	
2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, zum Beispiel Phenylsalicylat, 4-tert.Butylphenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcin, Bis(4-tert.butylbenzoyl)resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoësäure-2,4-di-tert.-butylphenylester und 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoësäurehexadecylester.	65
2.4. Acrylate, zum Beispiel α -Cyano- β , β -diphenylacrylsäureethylester oder -isoocylester, α -Carbomethoxyzimtsäu-	

DE 197 48 658 A 1

- remethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxymitsäuremethylester oder -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxymitsäuremethylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindolin.
- 2.5. Nickelverbindungen, zum Beispiel Nickelkomplexe von 2,2'-Thiobis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol], wie der 1 : 1- oder 1 : 2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyldiethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert.butylbenzylphosphonsäuremonoalkylestern, z. B. die Methyl-, Ethyl- oder Butylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, z. B. von 2-Hydroxy-4-methylphenylundecylketoxim, Nickelkomplexe von 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazol, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.
- 2.6. Sterisch behinderte Amine, zum Beispiel Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)n-butyl-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, das Kondensationsprodukt von N,N'(2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)hexamethylenediamin und 4-tert.Octylamino-2,6-dichlor-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)nitrolotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanzetetracarboxylat, 1,1'-(1,2-Ethandiyil)bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat.
- 2.7. Oxalsäurediamide, zum Beispiel 4,4'-Diocetylxyoxanilid, 2,2'-Diocetylxy-5,5'-di-tert.butylloxanilid, 2,2'-Didodecylxy-5,5'-di-tert.butylloxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert.-butyl-2'-ethyloxanilid und deren Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert.butylloxanilid und Gemische von ortho- und paramethoxy- sowie von o- und p-ethoxydisubstituierten Oxaniliden.
- 2.8. Hydroxyphenyl-s-triazine, zum Beispiel 2,6-Bis-(2,4-dimethylphenyl)-4-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-s-triazin; 2,6-Bis-(2,4-dimethylphenyl)-4-(2,4-dihydroxyphenyl)-s-triazin; 2,4-Bis-(2,4-dihydroxyphenyl)-6-(4-chlorphenyl)-s-triazin; 2,4-Bis[2-hydroxy-4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-6-(4-chlorphenyl)-s-triazin; 2,4-Bis[2-hydroxy-4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-6-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazin; 2,4-Bis[2-hydroxy-4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-6-(4-bromphenyl)-s-triazin; 2,4-Bis[2-hydroxy-4-(2-acetoxyethoxy)phenyl]-6-(4-chlorphenyl)-s-triazin; 2,4-Bis(2,4-dihydroxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazin.
- 2.9. Metalldesaktivatoren, zum Beispiel N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin, 3-Salicyloylarnino-1,2,4-triazol, Bis-(benzyliden)oxalsäuredihydrazid.
- 2.10. Phosphite und Phosphonite, zum Beispiel Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tri(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpenaerythritdiphosphit, Tris(2,4-di-tert.butylphenyl)phosphit, Diisodecylpenaerythritdiphosphit, Di(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)penaerythritdiphosphit, Di(2,4-di-tert.-butyl-6-methylphenyl)penaerythritdiphosphit, Di(2,4-di-tert.-butylphenyl)penaerythritdiphosphit, Tri-stearylsorbitriphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-diphenylendiphosphonit.
- 2.11. Verbindungen, die Peroxid beseitigen, zum Beispiel Ester von β -Thiodipropionsäure, zum Beispiel Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol oder das Zinksalz von 2-Mercaptobenzimidazol, Zinkdibutylditio-carbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrittetrakis(β -dodecylmercapto)propionat.
- 2.12. Hydroxylamine, zum Beispiel N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-Diethylhydroxylamin, N,N-Dioctylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N,N-Dialkylhydroxylamin, abgeleitet von hydriertem Talgamin.
- 2.13. Nitrone, zum Beispiel N-Benzyl- α -phenylnitron, N-Ethyl- α -methylnitron, N-Octyl- α -heptylnitron, N-Lauryl- α -undecylnitron, N-Tetradecyl- α -tridecylnitron, N-Hexadecyl- α -pentadecylnitron, N-Octadecyl- α -heptadecylnitron, N-Hexadecyl- α -heptadecylnitron, N-Octadecyl- α -pentadecylnitron, N-Heptadecyl- α -heptadecylnitron, N-Octadecyl- α -hexadecylnitron, Nitron, abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylamin, abgeleitet von hydriertem Talgamin.
- 2.14. Polyamidstabilisatoren, zum Beispiel Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze von zweiwertigem Mangan.
- 2.15. Basische Costabilisatoren, zum Beispiel Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-derivate, Hydrazinderivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkalimetallsalze und Erdalkalimetallsalze von höheren Fettsäuren, zum Beispiel Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat und K-Palmitat, Antimonpyrocatecholat oder Zinkpyrocatecholat.
- 2.16. Kernbildungsmittel, zum Beispiel 4-tert.Butylbenzoësäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure.
- 2.17. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, zum Beispiel Calciumcarbonat, Silicate, Glasfasern, Asbest, Talkum, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und Hydroxide, Ruß, Graphit.
- 2.18. Andere Additive, zum Beispiel Weichmacher, Schmiermittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, antistatische Mittel und Treibmittel und Thiosynergisten, wie Dilaurylthiodipropionat oder Distearylthiodipropionat.
- 2.19. Benzofuranone und Indolinone, zum Beispiel jene offenbart in US-A-4 325 863, US-A-4 338 244 oder US-A-5 175 312 oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert.-butylbenzofuran-2-on, 5,7-Di-tert.-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]benzofuran-2-on, 3,3'-Bis[5,7-di-tert.-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]phenyl)benzofuran-2-on], 5,7-Di-tert.-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert.-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxyphenyl)-5,7-di-tert.-butylbenzofuran-2-on.
- 2.20. Die Costabilisatoren, mit Ausnahme der Benzofuranone, die unter 13. angeführt wurden, werden beispielsweise in Konzentrationen von 0,01 bis 10%, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Materials, zugegeben.
- 2.21. Weitere bevorzugte Zusammensetzungen umfassen zusätzlich zu Komponenten (a) und (b) weitere Additive, insbesondere phenolische Antioxidantien, Lichtstabilisatoren oder Verarbeitungsstabilisatoren.
- 2.22. Besonders bevorzugte Additive sind phenolische Antioxidantien (Punkt 1. der Liste), sterisch gehinderte Amine (Punkt 2.6. der Liste), Phosphite und Phosphonite (Punkt 4. der Liste) und Peroxid zerstörende Verbindungen (Punkt 5. der Liste).
- 2.23. Weitere Additive (Stabilisatoren), die ebenfalls besonders bevorzugt sind, sind Benzofuran-2-one, wie beispielsweise

DE 197 48 658 A 1

in US-A-4 325 863, US-A-4 338 244 oder US-A-5 175 312 beschrieben.

Das phenolische Antioxidans von besonderem Interesse ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäure-n-octadecylester, Tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäure)neopentantraylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure-di-n-octadecylester, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, Thiodiethylenbis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 3,6-Dioxaoctamethylenbis(3-methyl-5-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), 2, 6-Di-tert-butyl-p-cresol, 2,2'-Ethylenidien-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 1,3,5-Tris(2,6-dimethyl-4-tert-butyl-3-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)-butan, 1,3,5-Tris[2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)ethyl]isocyanurat, 3,5-Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)miesitol, Hexamethylenbis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), 1-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-3,5-di(octylthio)-s-triazin, N,N-Hexamethylenbis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid), Calciumbis(ethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat), Ethylenbis[3,3-di(3-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)butyrat], 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoessigsäureoctylester, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazid und N,N-Bis[2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)ethyl]-oxamid.

Ein am meisten bevorzugtes phenolisches Antioxidans ist Tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäure)neopentantraylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäure-n-octadecylester, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol oder 2,2'-Ethylenidien-bis(4,6-di-tert-butylphenol).

Die gehinderte Aminverbindung von besonderem Interesse ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)sebacat, Di(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl) (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)butylmalonat, 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Tris(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)nitroloracetat, 1,2-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-3-oxopiperazin-4-yl)ethan, 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxodispiro[5.1.11.2]heneicosan, Polykondensationsprodukt von 2,4-Dichlor-6-tert-octylamino-s-triazin und 4,4'-Hexamethylenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin), Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 1,2-Dibromethan, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,2,3,4-butantetra carboxylat, Tetrakis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-1,2,3,4-butantetra carboxylat, Polykondensationsprodukt von 2,4-Dichlor-6-morpholino-s-triazin und 4,4'-Hexamethylenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin), N,N,N',N"-Tetrakis[4,6-bis(butyl-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-amino-s-triazin-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadecan, gemischtem [2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl/β,β,β',β'-tetramethyl-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecan)diethyl]1,2,3,4-butantetra carboxylat, gemischtem [1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl/β,β,β',β'-tetramethyl-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan)diethyl]-1,2,3,4-butantetra carboxylat, Octamethylenbis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-carboxylat), 4,4'-Ethylenbis(2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on), N-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl-u-dodecylsuccinimid, N-1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl-n-dodecylsuccinimid, N-1-Acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-n-dodecylsuccinimid, 1-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Di-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Di-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, 1-Octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin, Poly-[6-tert-octylamino-s-triazin-2,4-diyl] [2-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)imino] und 2,4,6-Tris[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-n-butylamino]-s-triazin.

Eine am meisten bevorzugte gehinderte Aminverbindung ist Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)sebacat, Di(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl) (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)butylmalonat, das Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, das Polykondensationsprodukt von 2,4-Dichlor-6-tert-octylamino-s-triazin und 4,4'-Hexamethylenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin), N,N,N',N"-Tetrakis[4,6-bis(butyl-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)amino-s-triazin-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadecan, Di-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Di-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, 1-Octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin, Poly-[6-tert-octylamino-s-triazin-2,4-diyl] [2-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)imino] oder 2,4,6-Tris[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-n-butylamino]-s-triazin.

Die vorliegende Zusammensetzung kann zusätzlich ein weiteres UV-Absorptionsmittel enthalten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den s-Triazinen, den Oxaniliden, den Hydroxybenzophenonen, Benzoaten und den α-Cyanoacrylaten.

Insbesondere kann die vorliegende Zusammensetzung zusätzlich eine wirksam stabilisierende Menge von mindestens einem weiteren 2-Hydroxyphenyl-2H-benzotriazol; einem weiteren Tris-aryl-s-triazin; oder gehindertem Amin oder Gemischen davon enthalten.

Vorzugsweise ist das 2-Hydroxyphenyl-2H-benzotriazol ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-(2-Hydroxy-3,5-ditert-amylophenyl)-2H-benzotriazol; 2-[2-Hydroxy-3,5-di(α,α-dimethylbenzyl)phenyl]-2H-benzotriazol; 2-[2-Hydroxy-3-(α,α-dimethylbenzyl)-5-octylphenyl]-2H-benzotriazol; 2-[2-Hydroxy-3-tert-butyl-5-[2-(ω-hydroxyocta(ethyleneoxy)carbonyl)ethyl]phenyl]-2H-benzotriazol; und 2-[2-Hydroxy-3-tert-butyl-5-[2-(octyloxy)carbonyl)ethyl]phenyl]-2H-benzotriazol.

Vorzugsweise ist das andere Tris-aryl-s-triazin ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2,4-Bis(2,4-dimethylphenyl)-6-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-s-triazin; 2,4-Diphenyl-6-(2-hydroxy-4-hexyloxyphenyl)-s-triazin; 2,4-Bis(2,4-dimethylphenyl)-6-[2-hydroxy-4-(3-do-/tri-decyloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]-s-triazin; und 2-(2-Hydroxyethylamino)-4,6-bis[N-butyl-N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)amino]-s-triazin.

Die Alkydharzlacke, die gegen die Einwirkung von Licht und Feuchtigkeit gemäß vorliegender Erfindung stabilisiert werden können, sind übliche Einbrennlacke, die insbesondere zum Beschichten von Kraftfahrzeugen geeignet sind (Autodecklacke), zum Beispiel Lacke, basierend auf Alkyd/Melaminharzen und Alkyd/Acryl/Melaminharzen (siehe H.

DE 197 48 658 A 1

Wagner und H.F. Sarx, "Lackkunstharze" (1977), Seiten 99–123). Andere Vernetzungsmittel sind Glycourilharze, blockierte Isocyanate oder Epoxidharze.

Die erfindungsgemäß stabilisierten Lacke sind sowohl für Metaldeckanstriche als auch feste Schattierungsdecklacke, insbesondere im Fall von Ausbesserungslacken sowie für verschiedene Coil-Coating-Anwendungen geeignet. Die erfindungsgemäß stabilisierten Lacke werden vorzugsweise in üblicher Weise durch zwei Verfahren entweder durch das Einschichtverfahren oder das Zweischichtverfahren aufgetragen. Bei letzterem Verfahren wird der pigmenthaltige Grundstrich zuerst und dann eine Deckschicht klaren Lacks darüber aufgetragen.

Es muß auch bemerkt werden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen zur Verwendung bei nicht sauer katalysierten, wärmehärtbaren Harzen anwendbar sind, z. B. in Epoxid-, Epoxidpolyestern, Vinyl-, Alkyd-, acrylischen und Polyesterharzen, gegebenenfalls modifiziert mit Silicon, Isocyanaten oder Isocyanuraten. Die Epoxid- und Epoxidpolyesterharze werden mit üblichen Vernetzern, wie Säuren, Säureanhydriden, Aminen und dergleichen vernetzt. Folglich können die Epoxide als Vernetzungsmittel für verschiedene acrylische oder Polyesterharzsysteme verwendet werden, die durch die Anwesenheit von reaktiven Gruppen an der Gerüststruktur modifiziert wurden.

Bei der Verwendung in Zweischicht-Decklacken, können die erfindungsgemäßen Verbindungen in den Klarlack oder sowohl in den Klarlack als auch in die pigmentierte Grundierung eingearbeitet werden.

Wenn wasserlösliche, wassermischbare oder wasserdispersgierbare Beschichtungen erwünscht sind, werden Ammoniumsalze von Säuregruppen, die in dem Harz vorliegen, gebildet. Die Pulverbeschichtungszusammensetzung kann durch Umsetzen von Glycidymethacrylat mit ausgewählten Alkoholkomponenten hergestellt werden.

Die vorliegenden Benzotriazole werden durch übliche Verfahren zum Herstellen solcher Verbindungen erzeugt. Das gewöhnliche Verfahren beinhaltet die Diazotierung eines substituierten o-Nitranilins, gefolgt von Kuppeln des erhaltenen Diazoniumsalzes mit einem substituierten Phenol und Reduktion des Azobenzolzwischenprodukts zu dem entsprechenden gewünschten Benzotriazol. Die Ausgangsmaterialien für diese Benzotriazole sind größtenteils handelsüblich oder können durch normale Verfahren der organischen Synthese hergestellt werden.

Obwohl die vorliegenden Benzotriazole mit ihrer erhöhten Haltbarkeit besonders für Kraftfahrzeugbeschichtungsanwendungen geeignet sind, ist es denkbar, daß sie auch in anderen Anwendungen, in denen ihre erhöhte Haltbarkeit erforderlich ist, wie Sonnenfolien und dergleichen, besonders brauchbar sind.

Die nachstehenden Beispiele dienen nur erläuternden Zwecken.

Beispiel 1

Herstellung von 5-Trifluormethyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

a) Diazotierung von 4-Amino-3-nitro-benzotrifluorid

Zu einem 500 ml-Dreihalskolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Rührer, werden 41,2 g 4-Amino-3-nitrobenzotrifluorid, 52 ml konzentrierte Salzsäure und 100 ml destilliertes Wasser gegeben. Die gerührte Lösung wird auf 5°C abgekühlt und 17,3 g Natriumnitrit, gelöst in 50 ml Wasser, werden zugegeben. Die Lösung wird bei 0 bis 5°C zwei Stunden gerührt, danach filtriert und bei –10°C gelagert.

b) Monoazoaddukt

Zu einem 1000 ml-Kolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Rührer, werden 40 g Natriumhydroxid, gelöst in 200 ml Methanol, und 32,4 g 2- α -Cumyl-4-tert-octylphenol in 50 ml Xylo gegeben. Die Lösung wird auf 5°C abgekühlt und die Diazolösung von 4-Amino-nitro-benzotrifluorid, hergestellt in Teil a, wird bei 0 bis 5°C über einen Zeitraum von zwei Stunden zugegeben. Danach werden 100 ml Xylo zugegeben und die organische Schicht mit Wasser, wässriger Salzsäure, Wasser, wässriger Natriumbicarbonatlösung und schließlich Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter verminderter Druck entfernt und der Rückstand durch Chromatographie (Kieselgel, Heptan : Essigsäureethylester 95 : 5) gereinigt unter Gewinnung von 42,1 g des Adduktproduktes als dunkelrote Paste.

c) Reduktion des Monoazoaddukts

Ein 1000 ml-Kolben wird mit 20 g Natriumhydroxid, 40 ml Wasser, 42,1 g Monoazoaddukt, hergestellt in Teil b, und 400 ml Ethanol beschickt. Das Gemisch wird auf 80°C erwärmt und 27 g Formamidinsulfinsäure werden in Portionen unter Röhren zugegeben. Nach 1,5 Stunden wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und 100 ml Wasser werden zugegeben. Der pH-Wert wird mit konzentrierter Salzsäure auf pH 7 eingestellt. Das Ethanol wird unter Vakuum entfernt und die Wasserschicht mit Methylenechlorid extrahiert. Das Lösungsmittel wird danach im Vakuum verdampft und der Rückstand durch Chromatographie (Kieselgel, Heptan : Toluol 9 : 1) gereinigt und aus Ethanol kristallisiert. Die Titelverbindung wird in einer Ausbeute von 5,6 g als schwach gelber Feststoff, der bei 119–121°C schmilzt, erhalten.

Beispiel 2

Herstellung von 5-Fluor-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

Die Titelverbindung wird gemäß dem allgemeinen Verfahren von Beispiel 1 unter Verwendung von 31,2 g 4-Fluor-2-nitranilin hergestellt. In Teil c des Verfahrens sind weitere 9 g Formamidinsulfinsäure erforderlich, um die Reduktion zu vervollständigen. Reinigung des Rohprodukts an Kieselgel (Heptan:Toluol 1 : 1) ergibt 4,5 g der Titelverbindung als weißlicher Feststoff. Weitere Reinigung durch Umkristallisation aus Acetonitril : Toluol stellt 1,1 g der Titelverbindung, die bei 93–96°C schmilzt, bereit.

DE 197 48 658 A 1

Beispiel 3

Herstellung von 5-Chlor-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

Gemäß dem allgemeinem Verfahren von Beispiel 1, Teile a und b, wird das Monoazo-Zwischenprodukt der Titelverbindung aus 339,3 g 4-Chlor-2-nitranilin hergestellt. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt unter Gewinnung von 70,9 g tiefrotem Monoazoaddukt.

c) Reduktion des Monoazoaddukts

Ein Gemisch von 11,8 g Natriumhydroxid und 138 g 2-Butanol wird auf 95°C erhitzt. Eine Lösung von 60,1 g des vorliegenden Monoazoaddukts und 1,3 g 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon in 90 g 2-Butanol wird unter Röhren über einen Zeitraum von 90 Minuten zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird zur Entfernung des 2-Butanon-Nehenprodukts erhitzt, wobei weiteres 2-Butanol zugegeben wird, um das Destillat zu ersetzen. Das Reaktionsgemisch wird auf 85°C abgekühlt, mit 2,5 N Schwefelsäure und Salzlösung gewaschen und anschließend aufkonzentriert. Der Rückstand wird aus Methanol:Xylol umkristallisiert unter Gewinnung von 45,6 g der Titelverbindung als hellgelber Feststoff, der bei 104–105°C schmilzt.

Beispiel 4

Herstellung von 5-Phenylthio-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

Zu einem gerührten Gemisch von 75 g 5-Chlor-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol und 105 g N-Methylpyrrolidon, erhitzt auf 90°C, werden zunächst 44,3 g 45%iger wässriger Kaliumhydroxidlösung über einen Zeitraum von 15 Minuten, danach 20,4 g Thiophenol innerhalb weiterer 15 Minuten gegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann nach vier Stunden auf 170–175°C erhitzt, wobei das Wasser durch Destillation entfernt wird. Nach Abkühlen auf 100°C werden Xylol und Wasser zugegeben und das erhaltene Gemisch wird mit 15%iger wässriger Salzsäurelösung angesäuert. Die organische Schicht wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und anschließend aufkonzentriert. Der Rohproduktrückstand wird aus Methanol umkristallisiert unter Gewinnung von 82 g des Titelprodukts als schwach gelber Feststoff, der bei 124–125°C schmilzt.

Beispiel 5

Herstellung von 5-Benzolsulfonyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

Ein 1000 ml-Kolben wird mit 75,2 g 5-Phenylthio-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, hergestellt in Beispiel 4, 102 g Xylol, 0,9 g Natriumwolframatdihydrat und 18,4 g Ameisensäure beschickt. Das Gemisch wird auf 50°C erhitzt. Zu dem gerührten Gemisch werden langsam 36,3 g 50%iges Wasserstoffperoxid gegeben, so daß die Temperatur 85°C nicht überschreitet. Weitere Xylol und Wasser werden danach zugegeben. Die organische Schicht wird abgetrennt, mit wässrigem Natriumsulfit, danach zweimal mit Wasser gewaschen und aufkonzentriert. Der Rohproduktrückstand wird aus Methanol umkristallisiert unter Gewinnung von 75,2 g der Titelverbindung als schwach gelber Feststoff, der bei 170–171°C schmilzt.

Beispiel 6

Herstellung von 5-Nonylthio-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

Unter Verwendung des Verfahrens von Beispiel 4 wird mit 30 g 5-Chlor-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol und 17,6 g Nonylmercaptan die Titelverbindung hergestellt.

Beispiel 7

Herstellung von 5-Nonylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

5-Nonylthio-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, hergestellt in Beispiel 6, wird zu dem Sulfon ohne Reinigung des Thiozwischenproduktes unter Verwendung von 8,7 g Ameisensäure, 0,7 g Natriumwolframatdihydrat und 17,6 g 50%igem Wasserstoffperoxid oxidiert unter Gewinnung der Titelverbindung als gelbes Harz, das ein Molekülion von m/e 631 zeigt.

Beispiel 8

Herstellung von 5-Chlor-2-(2-hydroxy-3-phenyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

Das allgemeine Verfahren von Beispiel 1, Teile a und b, wird verwendet, um das Monoazo-Zwischenprodukt der Titelverbindung aus 4-Chlor-2-nitranilin und 2-Phenyl-4-tert-octylphenol herzustellen. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt unter Gewinnung eines tiefroten Monoazoaddukts.

Die Titelverbindung wird gemäß dem Reduktionsverfahren von Beispiel 3 aus 65 g des vorstehend hergestellten Monoazoaddukts, 19,9 g Natriumhydroxid und 2,4 g 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon hergestellt. Das Rohprodukt wird

DE 197 48 658 A 1

durch Chromatographie an Kieselgel (Hexan : Essigsäureethylester 5 : 1) gereinigt unter Gewinnung einer Fraktion, die vorwiegend die Titelverbindung darstellt, welche ein Molekülion von m/e 433 zeigt.

Beispiel 9

5

Herstellung von 5-Phenylthio-2-(2-hydroxy-3-phenyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

Die Titelverbindung wird gemäß dem Verfahren von Beispiel 4 aus 20 g der Verbindung von Beispiel 8, 20,4 g 45%igem wässrigem Kaliumhydroxid, 10,3 g Thiophenol und 100 g N-Methylpyrrolidon hergestellt. Die Titelverbindung ist ein Öl, gereinigt durch Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von Toluol als Elutionsmittel.

Beispiel 10

Herstellung von 5-Benzolsulfonyl-2-(2-hydroxy-3-phenyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

15 Die Titelverbindung wird gemäß dem Verfahren von Beispiel 5 aus 20 g der Thioverbindung von Beispiel 9, 6,4 g Ameisensäure, 15,0 g 50%igem Wasserstoffperoxid und 0,6 g Natriumwolframatdihydrat hergestellt. Umkristallisation von 2,5 g Rohmaterial aus Xylo/Methanol ergibt 2,0 g der gereinigten Titelverbindung als hellgelbes Pulver, das bei 204–206°C schmilzt.

20

Beispiel 11

Herstellung eines Gemisches von 5-Chlor-2-(2-hydroxy-3,5-dialkylphenyl)-2H-benzotriazol (Alkyl ist unabhängig C₄, C₈, C₁₂ und C₁₆)

25 Ein Gemisch von 65,4 g 5-Chlor-2-(2-hydroxy-3,5-dialkylphenyl)-2H-benzotriazol, 45 ml Dodecen und 13 ml Methansulfinsäure wird unter Stickstoff auf 170°C erhitzt. Weitere 135 ml Dodecen werden innerhalb eines Zeitraums von 4,5 Stunden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 100°C abkühlen lassen und danach mit 400 g zerstoßenem Eis gestoppt und dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organischen Schichten werden vereinigt, mit Wasser, wässriger Natriumbicarbonatlösung, erneut Wasser und Salzlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und schließlich aufkonzentriert. Der polymere Rückstand wird durch Kolben-zu-Kolben-Destillation unter Vakuum bei 0,2 mm und bis zu 210°C entfernt. Nicht-reagiertes Ausgangsmaterial wird danach durch Destillation (bei 0,01 mm, 160°C) entfernt, wobei 45 g des Titelgemisches als gelbes Öl erhalten werden.

35

Beispiel 12

Herstellung eines Gemisches von 5-Phenylthio-2-(2-hydroxy-3,5-dialkylphenyl)-2H-benzotriazol (Alkyl ist unabhängig C₄, C₈, C₁₂ und C₁₆)

40 Das Titelgemisch wird gemäß dem Verfahren von Beispiel 4 unter Verwendung von 40 g des Gemisches von Beispiel 11, 11,2 g Kaliumhydroxid und 12,3 ml Thiophenol hergestellt.

Beispiel 13

Herstellung eines Gemisches von 5-Benzolsulfonyl-2-(2-hydroxy-3,5-dialkylphenyl)-2H-benzotriazol (Alkyl ist unabhängig, C₄, C₈, C₁₂ und C₁₆)

45 Ein Gemisch des Rohprodukts von Beispiel 12, 350 ml Isopropanol, 14,7 ml Ameisensäure und 1,8 ml konzentrierte Schwefelsäure werden unter Rückfluß erhitzt und 30 ml 50%iges Wasserstoffperoxid werden tropfenweise über einen Zeitraum von zwei Stunden zugegeben. Nach weiteren drei Stunden unter Rückfluß wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und 10%ige wässrige Natriumsulfit- und wässrige Natriumbicarbonatlösung werden zugegeben. Das Isopropanol wird eingedampft und der Rückstand mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Schicht wird mit Wasser gewaschen und anschließend über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wird unter Hinterlassen von 45 g Rohprodukt als viskoses orangefarbene Öl aufkonzentriert. Etwa 30 g des Rohprodukts werden durch Chromatographie an Kieselgel (Heptan : Essigsäureethylester 4 : 1) gereinigt unter Gewinnung von 28,9 g des Titelgemisches als gelbes Öl.

Beispiel 14

5-Diphenylphosphinyl-2-(2-hydroxy-3,5-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol

50 Zu einem flammengetrockneten 500 ml-Dreihals-Rundkolben, ausgerüstet mit einem Kühler, Magnetrührer und Thermometer, werden 100 ml Dimethylsulfoxid, 7,41 g (0,066 Mol) Kalium-tert-butoxid und 11,17 g (0,060 Mol) Diphenylphosphin über eine Spritze gegeben. Eine Aufschämmung von 10,56 g (0,030 Mol) 5-Chlor-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol in 50 ml Dimethylsulfoxid wird auf einmal zu dem roten Gemisch gegeben. Die erhaltenen braune Lösung wird bei 135°C 3,5 Stunden gerührt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt.

65 Das Gemisch wird mit einem Teil gesättigter Ammoniumchloridlösung gestoppt und danach wird Essigsäureethylester zugegeben. Die organische Schicht wird abgetrennt und dreimal mit Wasser, einmal mit Salzlösung gewaschen und danach über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Zu der Lösung wird unter Exothermie 50%iges Wasserstoffper-

DE 197 48 658 A 1

oxid gegeben. Das Gemisch wird 30 Minuten absetzen lassen, dann einmal mit 10%iger Natriummetabisulfatlösung, dreimal mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung, einmal mit Salzlösung gewaschen und schließlich über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Gemisch wird durch eine Lage Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt unter Gewinnung von 8,0 g eines schmutzig-gelben Feststoffes. Das Rohprodukt wird mit Mitteldruck-Chromatographie unter Verwendung von Heptan : Essigsäureethylester, 1 : 1, behandelt unter Bereitstellung von 4,2 g (27% Ausbeute) der Titelverbindung als gelber Feststoff, der bei 98–100°C schmilzt.

5

Beispiel 15

5-Diphenylphosphinyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

10

Die Titelverbindung wird gemäß dem Verfahren von Beispiel 14 hergestellt, wenn 5-Chlor-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol als Ausgangsbenzotriazolzwischenprodukt verwendet wird.

15

Beispiele 16–26

Gemäß dem allgemeinen Verfahren von Beispiel 1 werden die nachstehenden weiteren 2H-Benzotriazole der Formel I' hergestellt.

20

Beispiel	G_2	E_1	E_2
16	CF_3	Phenyl	tert-Octyl
17	CF_3	α -Cumyl	tert-Butyl
18	CN	α -Cumyl	tert-Octyl
19	CN	α -Cumyl	Nonyl
20	CN	α -Cumyl	tert-Butyl
21	$COOCH_3$	α -Cumyl	Dodecyl
22	F	Phenyl	tert-Octyl
23	CF_3	α -Cumyl	Nonyl
24	CF_3	α -Cumyl	Dodecyl
25	$CON(Bu)_2$	α -Cumyl	tert-Octyl
26	$COOCH_3$	Phenyl	tert-Octyl

25

30

35

40

45

50

Beispiel 27

Herstellung von 5-Octylthio-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

Unter Verwendung des Verfahrens von Beispiel 6 wird mit 5-Chlor-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol und Octylmercaptan die Titelverbindung hergestellt.

55

Beispiel 28

Herstellung von 5-Octylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

60

5-Octylthio-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, hergestellt in Beispiel 27, wird zu dem Sulfon ohne Reinigung des Thiozwischenprodukts unter Verwendung des allgemeinen Verfahrens von Beispiel 7 oxidiert.

65

DE 197 48 658 A 1

Beispiel 29

Herstellung von 5-Chlor-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-2H-benzotriazol

- 5 Gemäß dem allgemeinen Verfahren von Beispiel 1, Teile a & b, wird das Monoazo-Zwischenprodukt der Titelverbindung aus 17,3 g 4-Chlor-2-nitranilin hergestellt unter Gewinnung von 34,7 g eines tiefroten, feuchten Kuchens des Monoazoaddukts.

Reduktion des Monoazoaddukts

- 10 Ein Gemisch von 20 g Natriumhydroxid, 500 ml Wasser und 26,3 g des vorher hergestellten feuchten Kuchens des Monoazoaddukts wird auf 30°C erhitzt. Zinkpulver (33,0 g) wird portionsweise innerhalb zwei Stunden zugegeben. Am Ende dieser Zugabe werden tropfenweise 180 g 40%ige wässrige Natriumhydroxidlösung über eine Stunde zugegeben. Das Gemisch wird bei Umgebungstemperatur 96 Stunden gerührt. Der Zinkrückstand wird durch Filtration entfernt. Die 15 wässrige Lösung wird auf pH 5–6 neutralisiert und die erhaltene Aufschämmung filtriert. Der erhaltene Filterkuchen wird gut mit Wasser gewaschen und zu 22,5 g Rohprodukt getrocknet. Das Rohprodukt wird durch Soxhlet-Extraktion mit Aceton gereinigt unter Gewinnung von 9,6 g der Titelverbindung.

Beispiel 30

Herstellung von 5-Chlor-2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-2H-benzotriazol

- Ein Gemisch von 6,5 g 5-Chlor-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-2H-benzotriazol, 7,1 g 1-Bromoctan, 5,2 g wässrigem Kaliumcarbonat und 100 ml Aceton wird 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zu dem erhaltenen Gemisch werden etwa 25 100 ml Wasser und Essigsäureethylester gegeben und 10,6 g Rohprodukt werden isoliert. Säulenchromatographie unter Verwendung von Petrolether ergibt 0,9 g der Titelverbindung, deren Struktur durch H-NMR und Massenspektrometrie bestätigt wird.

Beispiel 31

Herstellung von 5-Trifluormethyl-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-2H-benzotriazol

Gemäß dem allgemeinen Verfahren von Beispiel 29 wird die Titelverbindung aus 10,3 g 4-Amino-3-nitrobenzotrifluorid hergestellt unter Gewinnung von 6,4 g der Titelverbindung, deren Struktur durch H-NMR bestätigt wird.

Beispiel 32

Herstellung von 5-Trifluormethyl-2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-2H-benzotriazol

- 40 Die Titelverbindung wird gemäß dem allgemeinen Verfahren von Beispiel 30 aus 5,6 g 5-Trifluormethyl-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-2H-benzotriazol hergestellt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt unter Gewinnung von 1,1 g der Titelverbindung als weißer Feststoff, der bei 79–81°C schmilzt. Die Struktur wird durch H-NMR und Massenspektrometrie bestätigt.

Beispiel 33

Herstellung von 5-Trifluormethyl-2-[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]-2H-benzotriazol

- Ein Gemisch von 2,3 g 5-Trifluormethyl-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-2H-benzotriazol, hergestellt in Beispiel 31, 1,3 ml 50 Butylglycidylether und 100 mg Ethyltriphenylphosphoniumbromid in 50 ml Xylol wird unter Stickstoff 14 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Wasser (25 ml) und 25 ml Essigsäureethylester werden zugegeben und 3 g des Rohprodukts werden isoliert. Umkristallisation aus Heptan ergibt 2,1 g der Titelverbindung, deren Struktur durch NMR bestätigt wird.

Beispiel 34

Herstellung von 5-Trifluormethyl-2-(2-hydroxy-4-aminophenyl)-2H-benzotriazol

Die Titelverbindung wird gemäß den allgemeinen Verfahren von Beispiel 1 und Beispiel 29, ausgehend von 4-Amino-3-nitrobenzotrifluorid und 3-Aminophenol, hergestellt. Die Struktur des Produkts wird durch NMR bestätigt.

Beispiel 35

Herstellung von 5-Trifluormethyl-2-[2-hydroxy-4-(2-ethylhexanoylamino)phenyl]-2H-benzotriazol

- 65 Zu einem Gemisch von 4 g 5-Trifluormethyl-2-(2-hydroxy-4-aminophenyl)-2H-benzotriazol und 1,4 g Triethylamin in 75 ml Toluol wird tropfenweise ein Gemisch von 2-Ethylhexanoylchlorid in 125 ml Toluol gegeben. Das erhaltene Gemisch wird mit 100 ml Wasser gewaschen und das gebildete Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt unter Gewinnung von 1,9 g der Titelverbindung, die bei 179–181°C schmilzt. Die Struktur wird durch NMR bestätigt.

DE 197 48 658 A 1

Beispiel 36

Herstellung von 5-Carbomethoxy-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

a) Veresterung von 4-Amino-3-nitrobenzoësäure

Zu einem 2 l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Rührer, werden 700 ml Methanol, 20 g Xylol, 14 g konzentrierte Schwefelsäure und 100 g 4-Amino-3-nitrobenzoësäure gegeben. Die Lösung wird 33 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wird auf 35°C abgekühlt und auf pH 7,8 neutralisiert. Wasser (1 l) wird zugegeben, der Feststoff gesammelt und mit 500 ml gewaschen unter Gewinnung von 100,9 g 4-Amino-3-nitrobenzoësäuremethylester nach Trocknen über Nacht.

b) Diazotierung von 4-Amino-3-nitrobenzoësäuremethylester

Zu einem 1 l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Rührer, werden 177 g 96%ige Schwefelsäure und danach langsam innerhalb 90 Minuten 11 g Natriumnitrit gegeben. Das Gemisch wird auf 30°C zum Starten der Reaktion erwärmt, die Temperatur wird unterhalb 70°C gehalten. Das Gemisch wird danach auf 15°C abgekühlt und 30 g 4-Amino-3-nitrobenzoësäuremethylester werden innerhalb zwei Stunden unter Halten der Temperatur zwischen 15 und 20°C zugegeben. Das Gemisch wird auf 0°C abgekühlt und 200 g Eis werden zugegeben, um die Lösung für die Kupplungsreaktion, zur Bildung einer Monoazoverbindung geeignet zu machen.

c) Monoazoaddukt

Zu einem 2 l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetticher, werden 52 g 2- α -Cumyl-4-tert-octylphenol, 20 g Wasser, 315 g Methanol, 7 g Xylol und 150 g Natriumhydroxid gegeben. Das Gemisch wird auf -5°C abgekühlt und die in Schritt b hergestellte Diazoniumsalzlösung wird über einen Zeitraum von zwei Stunden unter Kühlung zum Halten der Temperatur unterhalb 3°C zugegeben. Nachdem die Diazoniumsalzlösung zugegeben ist, wird der pH-Wert auf 6,5–7,0 eingestellt. Das Gemisch wird in 500 ml Xylol gegossen und dreimal mit 500 ml Wasser bei 60°C gewaschen. Das Xylol wird durch Destillation entfernt unter Gewinnung von 186 g des Monoazoaddukts, das restliches Xylol enthält.

d) Reduktion des Monoazoaddukts

Zu einem 500 ml-Kolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Rührer, werden 186 g Monoaddukt, hergestellt in Schritt c, 125 g 2-Butanol und 1,7 g 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon gegeben. Das Gemisch wird auf 90°C erhitzt und die erhaltene Lösung wird anschließend zu dem Zugabetticher an einem gesonderten Kolben gegeben. In den zweiten Kolben werden 175 g 2-Butanol und 18,6 g Natriumhydroxid gegeben. Der Kolben wird auf 95°C erhitzt und die Monoazolösung wird innerhalb zwei Stunden zugegeben unter Abdestillieren von Methylketon und 2-Butanol. 2-Butanol (100 g) wird zugegeben und ein Azeotrop abdestilliert. Das Gemisch wird danach abgekühlt und 300 g Xylol und 200 ml Wasser werden zugegeben. Der pH-Wert wird mit 20%iger Schwefelsäure auf 7–7,5 eingestellt. Bei 60°C wird die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase zweimal mit 200 ml Wasser gewaschen. Das Xylol wird durch Destillation entfernt und der gebildete Rückstand aus Methanol kristallisiert unter Gewinnung von 8,8 g der Titelverbindung, die bei 141–143°C schmilzt.

Beispiel 37

Herstellung von 5-[N,N-Di-n-butylcarbamoyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octyl)phenyl]-2H-benzotriazol

a) Verseifung von 5-Carbomethoxy-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

Zu einem 250 ml-Dreihalskolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Rührer, Thermometer, Kübler und Stickstofffeinlaß, werden 1,8 g Kaliumhydroxid und 40 ml Methanol gegeben.

Das Gemisch wird zum Auflösen des Kaliumhydroxids auf 40°C erwärmt. Zu der Lösung werden 2,7 g 5-Carbomethoxy-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, hergestellt in Beispiel 36, in 40 ml Methanol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird sechs Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wird danach abgekühlt und mit Salzsäure angesäuert. Ether und Essigsäureethylester werden zugegeben und die organische Schicht wird abgetrennt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Vakuumabstreifen des Lösungsmittels werden 2,5 g 5-Carboxy-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol isoliert.

b) 5-Chlorcarbonyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

Die 2,5 g 5-Carboxy-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, hergestellt in Schritt a, werden in einen 250 ml-Kolben, ausgerüstet mit einem Rührer, Thermometer, Rückflußkübler, Dean-Stark-Falle und Stickstofffeinlaß, gegeben. Toluol (100 ml) wird zugegeben und das Gemisch zur Entfernung von Wasserspuren unter Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wird danach abgekühlt und 0,76 g Oxalylchlorid in 15 ml Toluol werden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird danach langsam auf 60°C erwärmt und bei 60–65°C für acht Stunden gehalten, bis das Chlorwasserstoffgas vertrieben ist, unter Gewinnung der Säurechlorid-Titelverbindung.

DE 197 48 658 A 1

c) 5-[N,N-Di-n-butylcarbamoyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octyl)phenyl]-2H-benzotriazol

Zu einem 500 ml-Kolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Rührer, Trockenrohr, Thermometer und Tropftrichter, werden 0,8 g Di-n-butylamin, 6 ml Pyridin und 25 ml Toluol gegeben. Das Gemisch wird auf 0°C abgekühlt und die Säurechloridlösung, hergestellt in Schritt b, wird in den Tropftrichter gegeben und zu dem Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von 30 Minuten bei -5°C bis -10°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei der Temperatur 1,5 Stunden gerührt und danach bei Umgebungstemperatur über Nacht gehalten. Das Gemisch wird filtriert und dann vakuumabgeküsst unter Gewinnung von 3,0 g roher Feststoffe. Das Rohprodukt wird chromatographiert unter Bereitstellung von 1,2 g der Titelverbindung als brauner Feststoff, der bei 131–133°C schmilzt. Die Struktur wird durch NMR und Massenspektrometrie, m/z 596, bestätigt.

Beispiel 38

5-Trifluormethyl-2-(2-hydroxy-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

Die Titelverbindung wird gemäß dem allgemeinen Verfahren von Beispiel 1, der Diazoverbindung von 4-Amino-3-nitrobenzotrifluorid und 4-tert-Octylphenol, hergestellt und durch Kieselgelchromatographie gereinigt. Umkristallisation des Produkts aus entweder Heptan oder Methanol ergibt die Titelverbindung als nahezu weißen Feststoff, der bei 80–81°C schmilzt.

Anwendungsbeispiel 39

Um die Wirkung der thermischen Haltbarkeit und die Verlustrate aus einer wärmehärtbaren Acrylbeschichtung mit hohem Feststoffanteil von verschiedenen 2H-Benzotriazol-UV-Absorptionsmitteln, die mit einer Vielzahl elektronenziehender und Elektronendonorgruppen substituiert sind, zu bewerten, wurden die nachstehenden Tests ausgeführt.

Ein Klarlack auf der Basis von wärmehärtbarem Acrylharz mit hohem Feststoffanteil wird durch Vermischen eines experimentellen Acrylpolyolharzes und Hexamethoxymethylclamin (Resimene® 747, Monsanto) bei einem Feststoffverhältnis von 60/40 hergestellt. Der Dodecylbenzolsulfonsäure-Katalysator (Naure® 5225; King Industries) wird bei 0,70 Gewichtsprozent zugegeben. Eine Fließhilfe Modaflo® (Monsanto) wird mit 0,25 Gewichtsprozent zugegeben unter Herstellung eines Acrylmelaminharz-Modellsystems.

Der Modell-Klarlack wird mit Xylol zu einer Viskosität von 26–27 Sekunden unter Verwendung eines Auslaufgefäßes vom Typ Nr. 2 (Zahn cup#2) und mit üblicher Luftsprühvorrichtung bei 50 psi (3,5 kg/cm²) über eine Quarzscheibe mit den Abmessungen von 1"×3" (2,54 cm×7,62 cm) aufgetragen.

Härten wird durch Einbrennen der Scheibe für 30 Minuten bei 260°F (127°C) erreicht. Der Klarlack wird mit 1 Gewichtsprozent eines gehinderten Aminlichtstabilisators, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat (TINUVIN® 123, Ciba-Geigy) stabilisiert. Die verschiedenen Test-Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel sind mit 5 mMol Gewichtsprozent in den Klarlack eingearbeitet. Die Filmdicke der Quarzscheiben liegt im Bereich 1,15 bis 1,41 mils (0,029 bis 0,036 mm).

Die Filme auf den Quarzscheiben werden gemäß nachstehenden Bedingungen in einem Xenonbogen-Weather-O-meter mit einer gesteuerten Bestrahlung von 6500 W unter Verwendung eines Filters vom Typ (innen Quarz und außen Borosilicatglas) bewittert. Der Bestrahlungszyklus ist wie nachstehend: 40 Minuten Direktbestrahlung ohne Wasserbesprühen, gefolgt von 20 Minuten Licht plus Sprühen von vorn, gefolgt von 60 Minuten Lichtbestrahlung und schließlich 60 Minuten dunkel plus Sprühen von hinten (Kondensation). Das Härten erfolgt bei 0,55 W/m² bei 340 nm, 1,98 kJ/Stunde. Bei dem Lichtzyklus ist die Black-panel-Temperatur bei 70±2°C eingeregelt. Die relative Luftfeuchtigkeit bei dem Lichtzyklus liegt im Bereich 50–55% und im Dunkelzyklus bei 100%. Die Extinktion der langwelligen UV-Bande als Funktion der Xenonbogenbewitterungsdauer in Stunden werden in der nachstehenden Tabelle aufgezeichnet.

Um den Verlust an UV-Absorptionsmittel aus den Klarlacken zu verfolgen, werden UV-Spektren anfänglich und dann nach Bewitterung in regelmäßigen Zeitintervallen gemessen. Das UV-Spektralphotometer mißt die Extinktion linear bis zu 5,5 Extinktionseinheiten unter Verwendung des Referenzstrahl-Dämpfungsverfahrens.

Es wird angenommen, daß die Abbauprodukte von dem UV-Absorptionsmittel nicht zu dem UV-Spektrum beitragen. Dies wird durch Verfolgen des Extinktionsverhältnisses der Bande bei etwa 300 nm und der Bande bei etwa 340 nm geprüft. Das Verhältnis ändert sich nicht nach Bewitterung der Probe. Dies zeigt, daß das UV-Spektrum der bewitterten Filme der Menge an UV-Absorptionsmittel entspricht, die in dem Film verblieb, wobei es sehr wenig, falls überhaupt zu dem Spektrum durch Photoabbauprodukte beiträgt.

Die Daten in der nachstehenden Tabelle beruhen auf der Strukturformel A nach 1211 Stunden Belichtung der Klarlacke, die die Test-Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel enthalten.

60

65

DE 197 48 658 A 1

Verbin-dung	Extink-tions-einhei-tenver-ver-lust	G ₂	R ₁	R ₂	
A	1,7982	Wasserstoff	-PO(OEt) ₂	tert-Octyl	5
B	1,6300	Wasserstoff	Nitro	tert-Octyl	10
C	1,4863	Phenyl-S-	tert-Butyl	-CH ₂ -CH ₂ COOC ₈ H ₁₇	15
D	1,4002	Wasserstoff	Wasserstoff	-CH ₂ -CH ₂ COOCH ₃	15
E	1,1872	Methoxy	tert-Butyl	Methyl	20
F	0,5259	Wasserstoff	tert-Butyl	-CH ₂ -CH ₂ COOCH ₃	20
G	0,4527	Wasserstoff	Wasserstoff	α -Cumyl	25
H	0,4420	Wasserstoff	tert-Butyl	-CH ₂ -CH ₂ COOC ₈ H ₁₇	25
I	0,4299	Wasserstoff	tert-Octyl	α -Cumyl	30
J	0,4134	Wasserstoff	Wasserstoff	tert-Octyl	30
K	0,3777	Wasserstoff	tert-Octyl	tert-Octyl	35
L	0,3712	Wasserstoff	tert-Butyl	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	35
M	0,3433	Wasserstoff	α -Cumyl	-CH ₂ -CH ₂ COOCH ₃	40
N	0,3098	Cyano	tert-Butyl	tert-Butyl	40
O	0,2689	Phenyl-SO ₂ -	tert-Butyl	-CH ₂ -CH ₂ COOC ₈ H ₁₇	45
P	0,2576	Wasserstoff	α -Cumyl	α -Cumyl	50
Q	0,2492	Wasserstoff	α -Cumyl	tert-Octyl	55

Die Begutachtung dieser Daten führt zu einer ziemlich klaren Schlußfolgerung über die Photostabilität von 2H-Benzotriazol-UV-Absorptionsmitteln und über die Beschaffenheit der Substitution, die die Photostabilität beeinflußt.

Erhöhte Photostabilität tritt auf, wenn R₁ α -Cumyl oder Phenyl ist und wenn G₂ eine elektronenziehende Gruppe, wie Phenyl-sulfonyl oder Cyano, ist.

Die Beschaffenheit der Gruppe R₂ hat weniger Einfluß auf die Photostabilität der Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel.

Aus diesen Beobachtungen könnte nun theoretisch ein idealisierter Benzotriazol-UV-Absorptionsstoff entworfen werden, worin G₂ eine elektronenziehende Gruppe, R₁ eine wirksame voluminöse Gruppe und R₂ eine thermisch stabile Gruppe ist. Eine solche idealisierte Verbindung könnte ein Benzotriazol sein, worin G₂ Phenylsulfonyl ist, R₁ α -Cumyl ist und R₂ tert-Octyl ist. Dieses Benzotriazol wird generisch in US-A-5 280 124 beansprucht. Die Daten in nachstehendem Beispiel 40 bestätigen diese Voraussage und diese "idealisierte" Verbindung zeigt tatsächlich eine sehr geringe Verlustrate, deutlich unterhalb des vorliegenden Standes der Technik.

Beispiel 40

Gemäß dem allgemeinen Verfahren von Beispiel 39 werden eine Vielzahl von zusätzlichen Benzotriazol-Testverbindungen in ein wärmehärtbares Acrylmelaminharz mit hohem Feststoffanteil in Konzentrationen zwischen 1,93 und 3 Gewichtsprozent zu gleichen molaren Konzentrationen von Testbenzotriazol bei gleicher Filmdicke eingearbeitet und ausreichend, damit eine Ausgangsextinktion von etwa 2,0 Extinktioneinheiten erhalten wird.

Die Testscheiben werden in einem Xenonbogen-Weather-O-meter bei X180-Zyklus (0,45 Watt/m²) belichtet. Die anfängliche UV-Extinktion wird gemessen, gefolgt von Messung bei etwa 250 Stunden-Intervallen für die ersten

DE 197 48 658 A 1

2000 Stunden und jeweils 500 Stunden danach. Jeder Klarlack enthält auch 1 Gewichtsprozent eines gehinderten Amin-Lichtstabilisators, nämlich Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat.

Die Daten der nachstehenden Tabelle beruhen auf Verbindungen von Formel A nach 1253 Stunden Belichtung der Klarlacke, die die Test-Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel enthielten.

5

Verbin-dung	Extinktions-einheiten-verlust	G ₂	R ₁	R ₂
R	0,2424	Wasserstoff	Phenyl	α-Cumyl
Q	0,2351	Wasserstoff	α-Cumyl	tert-Octyl
S	0,1271	CF ₃	α-Cumyl	tert-Octyl
T	0,1827	Phenyl-SO ₂	tert-Butyl	tert-Butyl

10

15

20

Die Daten in der nachstehenden Tabelle beruhen auf Verbindungen von Formel A nach 1489 Stunden Belichtung der Klarlacke, die die Test-Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel enthielten.

25

30

35

40

Die Daten in der nachstehenden Tabelle beruhen auf Verbindungen von Formel A nach 2521 Stunden Belichtung der Klarlacke, die die Test-Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel enthielten.

45

50

55

60

Aus den drei vorstehenden Tabellen wird deutlich, daß Verbindungen S und insbesondere T, die eine elektronenziehende Gruppe in der 5-Stellung des Benzorings aufweisen, signifikant haltbarer sind als Benzotriazole, die keine solche Gruppe am Benzoring aufweisen.

Die Daten in der nachstehenden Tabelle beruhen auf Verbindungen von Formel A nach 1264 Stunden Belichtung der Klarlacke, die die Test-Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel enthielten.

DE 197 48 658 A 1

Verbin-dung	Extinktioneinheiten-verlust	G ₂	R ₁	R ₂
Q	0,2293	Wasserstoff	α-Cumyl	tert-Octyl
S	0,0921	CF ₃	α-Cumyl	tert-Octyl
T	0,1965	Phenyl-SO ₂	tert-Butyl	tert-Butyl
U	0,0944	Phenyl-SO ₂	α-Cumyl	tert-Octyl
V	0,1719	Chlor	α-Cumyl	tert-Octyl
W	0,1655	Fluor	α-Cumyl	tert-Octyl
X	0,1796	Wasserstoff	Phenyl	tert-Octyl

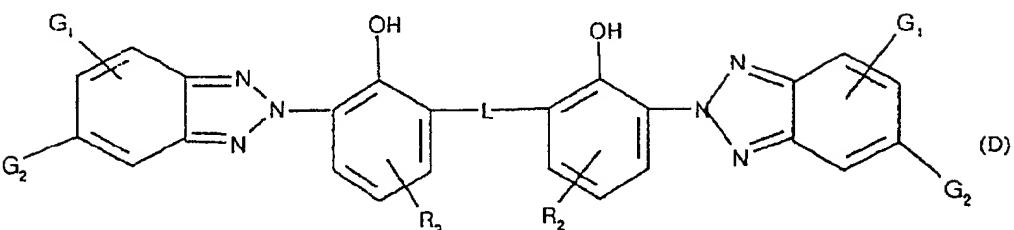
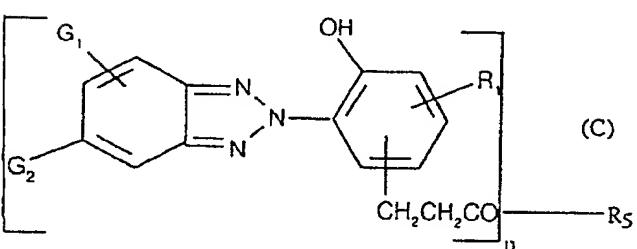
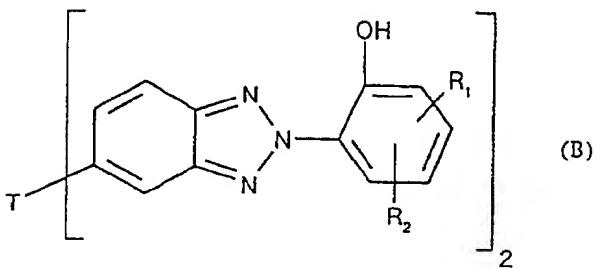
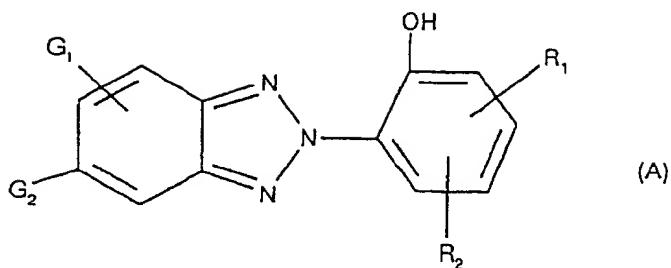
Die Daten in der nachstehenden Tabelle beruhen auf Verbindungen von Formel A nach 1518 Stunden Belichtung der Klarlacke, die die Test-Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel enthielten.

Verbin-dung	Extinktioneinheiten-verlust	G ₂	R ₁	R ₂
Q	0,2662	Wasserstoff	α-Cumyl	tert-Octyl
S	0,1116	CF ₃	α-Cumyl	tert-Octyl
T	0,2423	Phenyl-SO ₂	tert-Butyl	tert-Butyl
U	0,1114	Phenyl-SO ₂	α-Cumyl	tert-Octyl
V	0,1955	Chlor	α-Cumyl	tert-Octyl
W	0,1668	Fluor	α-Cumyl	tert-Octyl
X	0,2220	Wasserstoff	Phenyl	tert-Octyl

Die Daten dieser Tabellen zeigen deutlich, daß Benzotriazole, die durch eine elektronenziehende Gruppe an dem Benzoring substituiert sind, insbesondere eine Gruppe, wie Trifluormethyl oder Phenylsulfonyl, besonders haltbar sind, wie gemessen durch geringe Verlustaten-Extinktionswerte nach Belichtung mit aktinischer Strahlung. Verbindungen S, U, V und W sind besonders haltbar und fügen sich in das vorstehend vorgeschlagene Profil. Die Vorgabe, daß Verbindung U besonders haltbar sein würde, ist tatsächlich aus den vorstehenden Daten entnehmbar. Die Begutachtung der Daten für die Verbindungen T und U zeigt die zusätzliche vorteilhafte Wirkung des Vorliegens einer wirksamen raumfüllenden Gruppe, wie α-Cumyl, in der R₁-Stellung, verglichen mit einem gewöhnlichen Alkylrest, wie tert-Butyl, an jener Stelle.

Patentansprüche

- Beschichtungszusammensetzung, stabilisiert mit einem Benzotriazol, wobei das Benzotriazol erhöhte Haltbarkeit und eine geringe Verlustrate aufweist, wenn es in die Beschichtung eingearbeitet ist, wobei die Zusammensetzung umfaßt
 - ein Harz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem wärmehärtbaren Acrylmelaminharz, einem Acrylurethanharz, einem Epoxycarboxyharz, einem Silan-modifizierten Acrylmelamin, einem mit Melamin vernetzten Acrylharz mit Carbamatseitengruppen oder einem mit Carbamatgruppen enthaltendem Melamin vernetzten Acrylpolyolharz und
 - 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Harzfeststoffe, eines Benzotriazols der Formel A, B, C oder D



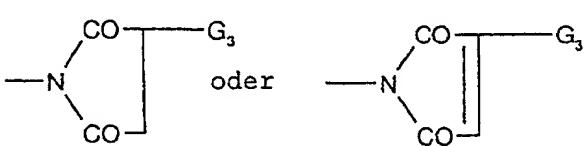
50

worin

G₁, G₂ oder T einen elektronenziehenden Rest darstellen,

G₁ Wasserstoff oder Halogen darstellt,

G₂ Halogen, Nitro, Cyano, R₃SO-, R₃SO₂-, -COOG₃, CF₃-, -P(O)(C₆H₅)₂, -CO-G₃, -CO-NH-G₃, -CO-N(G₃)₂, -N(G₃)-CO-G₃,



65

darstellt,

G₃ Wasserstoff, gerad- oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, gerad- oder verzweigt-kettiges Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder diese Phenyl- oder Phenylalkylgruppe, substituiert am Phenylring mit 1 bis 4 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt,

R₁ Wasserstoff, gerad- oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, gerad- oder verzweigt-

DE 197 48 658 A 1

kettiges Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder diese Phenyl- oder Phenylalkylgruppe, substituiert am Phenylring mit 1 bis 4 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt,

R₂ gerad- oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, gerad- oder verzweigtketiges Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder diese Phenyl- oder Phenylalkylgruppe, substituiert am Phenylring mit 1 bis 3 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt; oder R₂ Hydroxyl oder -OR₄, worin R₄ gerad- oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt; oder diese Alkylgruppe, substituiert mit einer oder mehreren Gruppen -OH, -OCO-R₁₁, -OR₄, -NCO oder -NH₂ oder Gemischen davon; oder diese Alkyl- oder Alkenylgruppe, unterbrochen durch eine oder mehrere Gruppen -O-, -NH- oder -NR₄- oder Gemische davon, und die unsubstituiert oder mit einer oder mehreren Gruppen -OII, -OR₄ oder -NII₂ oder Gemischen davon substituiert sein können, darstellt; oder R₂ -SR₃, -NHR₃ oder -N(R₃)₂ darstellt;

wobei R₃ Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder diese Arylgruppe, substituiert mit einem oder zwei Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder 1,1,2,2-Tetrahydroperfluoralkyl, worin der Perfluoralkylrest 6 bis 16 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt,

oder R₂

-(CH₂)_m-CO-X-(Z)_p-Y-R₁₅

20

darstellt,

worin

X -O- oder -N(R₁₆)- darstellt,

Y -O- oder -N(R₁₇)- darstellt,

Z C₂-C₁₂-Alkenyl, C₄-C₁₂-Alkenyl, unterbrochen durch ein bis drei Stickstoffatome, Sauerstoffatome oder ein Gemisch davon, darstellt, oder C₃-C₁₂-Alkenyl, Butenyl, Butinylen, Cyclohexenyl oder Phenylen, jeweils substituiert mit einer Hydroxylgruppe, darstellt,

R₁₆ und R₁₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkyl, unterbrochen durch 1 bis 3 Sauerstoffatome, darstellen oder Cyclohexyl oder C₇-C₁₅-Aralkyl darstellt und R₁₆ zusammen mit R₁₇ im Fall, wenn Z Ethylen darstellt, ebenfalls Ethylen bildet,

oder Null, 1 oder 2 ist,

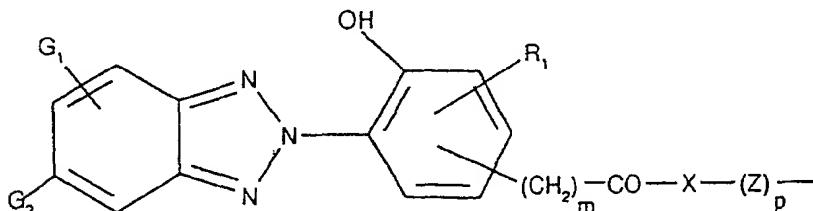
p 1 ist oder p ebenfalls Null ist, wenn X und Y -N(R₁₆)- bzw. -N(R₁₇)- darstellen,

R₁₅ eine Gruppe -CO-C(R₁₈)=C(H)R₁₉ darstellt oder, wenn Y -N(R₁₇)- darstellt, zusammen mit R₁₇ eine Gruppe -CO-CH=CH-CO- darstellt, worin R₁₈ Wasserstoff oder Methyl darstellt und R₁₉ Wasserstoff, Methyl oder -CO-X-R₂₀ darstellt, worin R₂₀ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder eine Gruppe der Formel

25

30

35



40

45

darstellt,

worin die Symbole G₁, G₂, R₁, X, Z, m und p die vorstehend definierten Bedeutungen aufweisen

50

n 1 oder 2 ist,

wenn n 1 ist, R₅ Cl, OR₆ oder NR₇R₈ darstellt oder

R₅ -PO(OR₁₂)₂, -OSi(R₁₁)₃ oder -OCO-R₁₁ darstellt,

oder gerad- oder verzweigtketiges C₁-C₂₄-Alkyl, das durch -O-, -S- oder -NR₁₁ unterbrochen ist und das unsubstituiert oder mit -OH oder -OCO-R₁₁ substituiert sein kann, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder mit -OH substituiert ist, gerad- oder verzweigtketiges C₂-C₁₈-Alkenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit -OH, C₇-C₁₅-Aralkyl, -CH₂-CHOH-R₁₃ oder Glycidyl, darstellt,

R₆ Wasserstoff, gerad- oder verzweigtketiges C₁-C₂₄-Alkyl, das unsubstituiert oder mit einer oder mehreren Gruppen OH, OR₄ oder NH₂ substituiert ist, darstellt oder -OR₆ -(OCH₂CH₂)_wOH oder -(OCH₂CH₂)_wOR₂₁ darstellt, worin w 1 bis 12 ist und R₂₁ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt,

R₇ und R₈ unabhängig Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, gerad- oder verzweigtketiges C₃-C₁₈-Alkyl, das durch -O-, -S- oder -NR₁₁- unterbrochen ist, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder C₁-C₃-Hydroxylalkyl darstellen, oder R₇ und R₈ zusammen mit dem N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morphinring darstellen,

wenn n 2 ist, R₅ einen der zweiwertigen Reste -O-R₉-O- oder -N(R₁₁)-R₁₀-N(R₁₁)- darstellt,

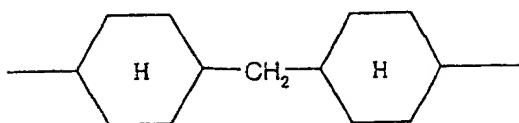
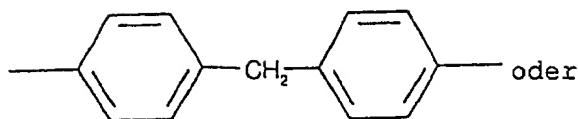
R₉ C₂-C₈-Alkenyl, C₄-C₈-Alkenyen, C₄-Alkinyl, Cyclohexenyl, gerad- oder verzweigtketiges C₄-C₁₀-Alkenyl, das durch -O- oder durch -CH₂-CHOH-CH₂-O-R₁₄-O-CH₂-CHOH-CH₂- unterbrochen ist, darstellt, R₁₀ gerad- oder verzweigtketiges C₂-C₁₂-Alkenyl darstellt, das durch -O-, Cyclohexenyl oder

55

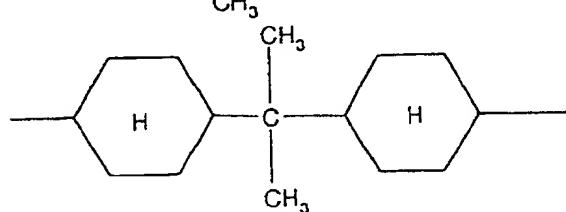
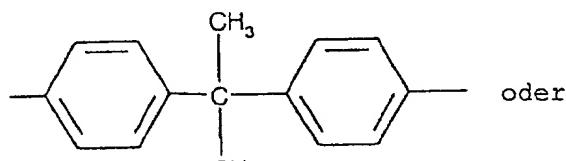
60

65

DE 197 48 658 A 1



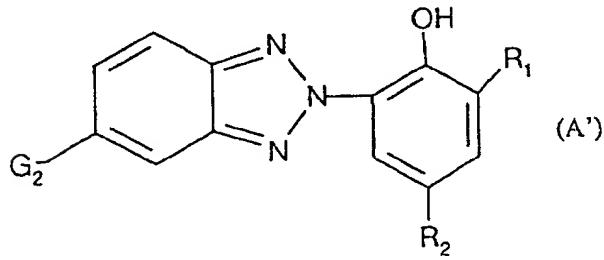
15 unterbrochen sein kann, oder R₁₀ und R₁₁ mit den zwei Stickstoffatomen einen Piperazinring bilden, R₁₄ gerad- oder verzweigtketiges C₂-C₈-Alkylen, gerad- oder verzweigtketiges C₄-C₁₀-Alkylen, das durch -O-, Cycloalkylen, Arylen oder



35 unterbrochen sein kann, darstellt, worin R₇ und R₈ unabhängig Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellen, oder R₇ und R₈ zusammen Alkylen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, 3-Oxapentamethylen, 3-Iminopentamethylen oder 3-Methyliminopentamethylen darstellen, R₁₁ Wasserstoff, gerad- oder verzweigtketiges C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, gerad- oder verzweigtketiges C₃-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₄-Aryl oder C₇-C₁₅-Aralkyl darstellt, R₁₂ gerad- oder verzweigtketiges C₁-C₁₈-Alkyl, gerad- oder verzweigtketiges C₃-C₁₈-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl oder C₇-C₁₅-Aralkyl darstellt, R₁₃ H, gerad- oder verzweigtketiges C₁-C₁₈-Alkyl, das mit -PO(OR₁₂)₂ substituiert ist, Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit OH, C₇-C₁₅-Aralkyl oder -CH₂OR₁₂, darstellt, L Alkylen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Benzyliden, p-Xylylen oder Cycloalkylen darstellt, und T-SO-, SO₂-, -SO-E-SO-, -SO₂-E-SO₂-, -CO-, -CO-E-CO-, -COO-E-OCO-, -CO-NG₃-E-NG₃-CO- oder -NG₃-CO-E-CO-NG₃- darstellt, worin E Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Alkylen, unterbrochen durch oder beendet mit Cyclohexylen mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, darstellt, wobei das Benzotriazol erhöhte Haltbarkeit und geringe Verlustratenwerte zeigt, wenn die Beschichtung aktinischer Strahlung ausgesetzt wird, bestätigt durch einen Verlust von weniger als 0,22 Extinktionseinheiten nach Belichtung für 1200 Stunden, oder weniger als 0,27 Extinktionseinheiten nach 1500 Stunden Belichtung, oder weniger als 0,40 Extinktionseinheiten nach 2500 Stunden Belichtung in einem Xenonbogen-Weather-O-meter.

40 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin Komponente (b) eine Verbindung der Formel A'

45 55



DE 197 48 658 A 1

darstellt, worin

G₂ Fluor, Chlor, Cyano, R₃SO₂⁻, CF₃⁻, -CO-G₃, -COO-G₃ oder -CO-N(G₃)₂ darstellt,
G₃ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt,

R₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder diese Phenyl- oder Phenylalkylgruppe, substituiert am Phenylring mit 1 oder 2 Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt,

R₂ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder -CH₂CH₂COOG₄, worin G₄ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt oder diese Alkylgruppe, substituiert mit OH, unterbrochen durch ein bis sechs Atome -O- oder sowohl substituiert mit OH als auch unterbrochen durch ein bis sechs Atome -O-, darstellt, und

R₃ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder diese Arylgruppe, substituiert mit einer oder zwei Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, worin in der Verbindung der Formel A'

G₂ Fluor, Chlor, Cyano, R₃SO₂⁻, CF₃⁻, -COO-G₃ oder -CO-N(G₃)₂ darstellt,

G₃ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt,

R₁ Wasserstoff, Phenyl oder α -Cumyl darstellt,

R₂ Alkyl mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Phenyl darstellt und

R₃ Phenyl oder Alkyl mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, worin G₂ Phenyl-SO₂⁻, Octyl-SO₂⁻, Fluor oder CF₃⁻ darstellt,

R₁ α -Cumyl oder Phenyl darstellt und

R₂ tert-Butyl oder tert-Octyl darstellt.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin Komponente (a) ein wärmehärtbares Acrylmelaminharz oder ein Acrylurethanharz darstellt.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die zusätzlich eine stabilisierende Menge eines phenolischen Antioxidans, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäure-n-octadecylester, Tetakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäure)neopentantraylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure-di-n-octadecylester, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, Thiodiethylcnbis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 3,6-Dioxa-octamethylenebis(3-methyl-5-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol, 2,2'-Ethyliden-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 1,3,5-Tris(2,6-dimethyl-4-tert-butyl-3-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)-butan, 1,3,5-Tris[2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)ethyl]isocyanurat, 3,5-Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)mesitol, Hexamethylenebis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), 1-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-3,5-di(octylthio)-s-triazin, N,N'-Hexamethylenebis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamid), Calciunibis(ethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat), Ethylen-bis[3,3 di 3 tert butyl-4-hydroxyphenyl]butyrat], 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoessigsäureoctylester, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazid und N,N'-Bis[2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)-ethyl]-oxamid, enthält.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin das phenolische Antioxidans Tetakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäure)neopentantraylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäure-n-octadecylester, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol oder 2,2'-Ethyliden-bis(4,6-di-tert-butylphenol) darstellt.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die zusätzlich eine wirksam stabilisierende Menge eines gehinderten Amins, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)sebacat, Di(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)butylmalonat, 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Tris(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)nitrilotriacetat, 1,2-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-3-oxopiperazin-4-yl)ethan, 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxodispiro[5.1.11.2]heneicosan, Polykondensationsprodukt von 2,4-Dichlor-6-tert-octylamino-s-triazin und 4,4'-Hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin), Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 1,2-Dibromethan, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,2,3,4-butantetra-carboxylat, Tetrakis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-1,2,3,4-butantetra-carboxylat, Polykondensationsprodukt von 2,4-Dichlor-6-morpholino-s-triazin und 4,4'-Hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin), N,N,N'',N'''-Tetrakis[(4,6-bis(butyl-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-amino-s-triazin-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadecan, gemischtem [1,2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]- β , β , β ', β '-tetramethyl-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecan)dihetyl-[1,2,3,4-butantetra-carboxylat], gemischtem [1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl] β , β , β ', β '-tetramethyl-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan)dihetyl]-1,2,3,4-butantetra-carboxylat, Octamethylenebis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-carboxylat), 4,4'-Ethylenebis(2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on), N-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl-n-dodecylsuccinimid, N-1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl-n-dodecylsuccinimid, N-1-Acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-n-dodecylsuccinimid, 1-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Di-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Di-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, 1-Octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin, Poly-[{6-tert-octylamino-s-triazin-2,4-diy}]-[2-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)imino]- and 2,4,6-Tris[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-n-butylamino]-s-triazin, enthält.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, worin das gehinderte Amin Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)sebacat, Di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl) (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)butylmalonat, das Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydro-

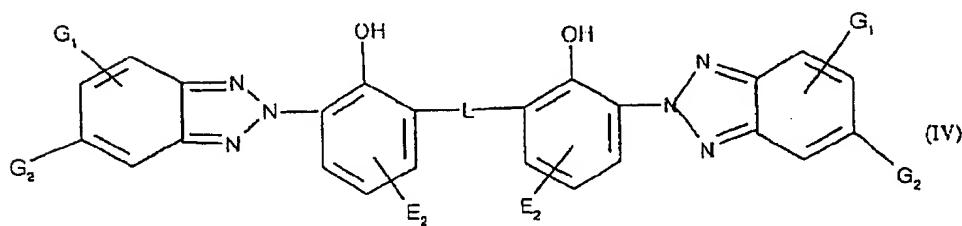
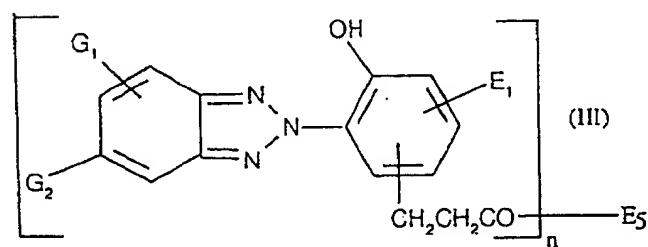
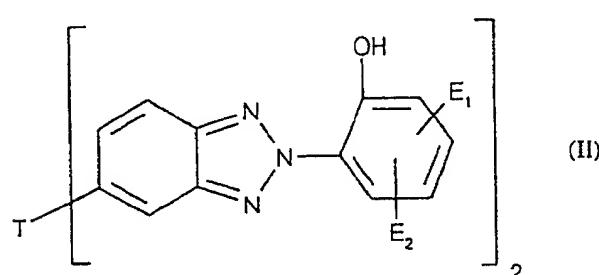
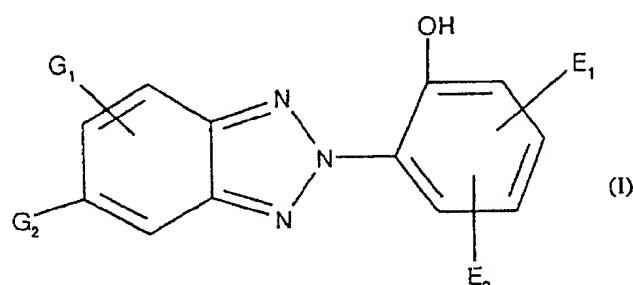
DE 197 48 658 A 1

ypiperidin und Bernsteinsäure, das Polykondensationsprodukt von 2,4-Dichlor-6-tert-octylamino-s-triazin und 4,4'-
5 Hexamethylenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin), N,N',N'',N'''-Tetrakis[(4,6-bis(butyl-(1,2,2,6,6-pentame-
thylpiperidin-4-yl)amino)-s-triazin-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadecan, Di-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperi-
din-4-yl)sebacat, Di-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, 1-Octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-
10 4-hydroxypiperidin, Poly-[{[6-tert-octylamino-s-triazin-2,4-diyl] [2-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperi-
15 din-4-yl)iminohexamethylene[4-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)imino]} oder 2,4,6-Tris[N-(1-
cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-n-butylamino]-s-triazin darstellt.

10 10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die außerdem ein weiteres UV-Absorptionsmittel, ausgewählt aus der
Gruppe, bestehend aus den s-Triazinen, den Oxaniliden, den Hydroxybenzophenonen, Benzoaten und den α -Cya-
noacrylaten, enthält.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, worin die Zusammensetzung zusätzlich ein s-Triazin enthält, das 2,4-
Bis(2,4-dimethylphenyl)-6-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-s-triazin; 2,4-Diphenyl-6-(2-hydroxy-4-hexyloxyphe-
nyl)-s-triazin; 2,4-Bis(2,4-dimethylphenyl)-6-[2-hydroxy-4-(3-do/-tri-decyloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]-s-tria-
zin; oder 2-(2-Hydroxyethylamino)-4,6-bis[N-butyl-N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-
15 yl)amino]-s-triazin darstellt.

12. Verbindung der Formel I, II, III oder IV



DE 197 48 658 A 1

worin

G₁ Wasserstoff oder Halogen darstellt,

G₂ Cyano, E₃SO₂, E₃SO₂⁻, -COOG₃, CF₃⁻, -P(O)(C₆H₅)₂, -CO-G₃, -CO-NHG₃ oder -CO-N(G₃)₂ darstellt,

G₃ gerad- oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, gerad- oder verzweigtketiges Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder diese Phenyl- oder Phenylalkylgruppe, substituiert am Phenylring mit 1 bis 4 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt,

E₁ Wasserstoff, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder diese Phenyl- oder Phenylalkylgruppe, substituiert am Phenylring mit 1 bis 4 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt,

E₂ gerad- oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, gerad- oder verzweigtketiges Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder diese Phenyl- oder Phenylalkylgruppe, substituiert am Phenylring mit 1 bis 3 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt; oder E₂ Hydroxyl oder -OE₄, worin E₄ gerad- oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt; oder diese Alkylgruppe, substituiert mit einer oder mehreren Gruppen -OH, -OCO-

E₁₁, -OE₄, -NCO oder -NH₂ oder Gemischen davon; oder diese Alkyl- oder Alkenylgruppe, unterbrochen durch eine oder mehrere Gruppen -O-, -NH- oder -NE₄- oder Gemische davon, die unsubstituiert oder mit einer oder mehreren Gruppen -OH, -OE₄ oder -NH₂ oder Gemischen davon substituiert sein können, darstellt; oder E₂ -SE₃, -NHE₃ oder -N(E₃)₂ darstellt; oder E₂

-(CH₂)_m-CO-X-(Z)_p-Y-E₁₅

darstellt,

worin

X -O- oder -N(E₁₆)- darstellt,

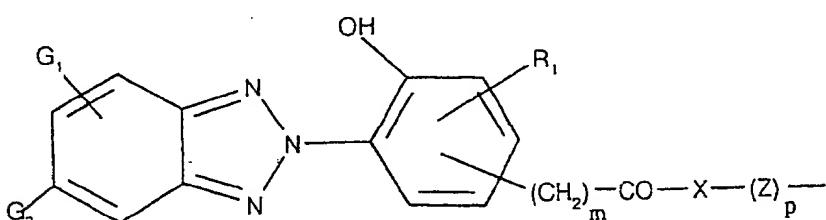
Y -O- oder -N(E₁₇)- darstellt,

Z C₂-C₁₂-Alkylen, C₄-C₁₂-Alkenylen, unterbrochen durch ein bis drei Stickstoffatome, Sauerstoffatom oder ein Gemisch davon darstellt, oder C₃-C₁₂-Alkylen, Butenyliden, Butinylen, Cyclohexylen oder Phenylen, jeweils substituiert mit einer Hydroxylgruppe, darstellt,

m Null, 1 oder 2 ist,

p 1 ist oder p ebenfalls Null ist, wenn X und Y -N(E₁₆)- bzw. -N(E₁₇)- darstellen,

E₁₅ eine Gruppe -CO-C(E₁₈)=C(H)E₁₉ darstellt oder, wenn Y -N(E₁₇)- darstellt, zusammen mit E₁₇ eine Gruppe -CO-CH=CH-CO- darstellt, worin E₁₈ Wasserstoff oder Methyl darstellt und E₁₉ Wasserstoff, Methyl oder -CO-X-E₂₀ darstellt, worin E₂₀ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder eine Gruppe der Formel



darstellt,

worin die Symbole G₁, G₂, X, Z, m und p die vorstehend definierten Bedeutungen aufweisen und E₁₆ und E₁₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkyl, unterbrochen durch 1 bis 3 Sauerstoffatome, darstellen oder Cyclohexyl oder C₇-C₅-Aralkyl darstellt und E₁₆ zusammen mit E₁₇ im Fall, wenn Z Ethylen darstellt, ebenfalls Ethylen bildet,

n 1 oder 2 ist,

wenn n 1 ist, E₅ Cl, OE₆ oder NE₇E₈ darstellt oder

E₅ -PO(OE₁₂)₂, -OSi(E₁₁)₃ oder -OCO-E₁₁ darstellt,

oder gerad- oder verzweigtketiges C₁-C₂₄-Alkyl, das durch -O-, -S- oder -NE₁₁ unterbrochen ist und das unsubstituiert oder mit -OH oder -OCO-E₁₁ substituiert sein kann, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder mit -OH substituiert ist, gerad- oder verzweigtketiges C₂-C₁₈-Alkenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit -OH, C₇C₁₅-Aralkyl, -CH₂-CHOH-E₁₃ oder Glycidyl, darstellt,

E₆ Wasserstoff, gerad- oder verzweigtketiges C₁-C₂₄-Alkyl, das unsubstituiert oder mit einer oder mehreren Gruppen OH, OE₄ oder NH₂ substituiert ist, darstellt oder -OE₆-(OCH₂CH₂)_wOH oder -(OCH₂CH₂)_wOE₂₁ darstellt, worin w 1 bis 12 ist und E₂₁ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt,

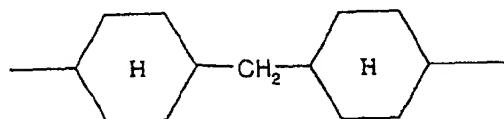
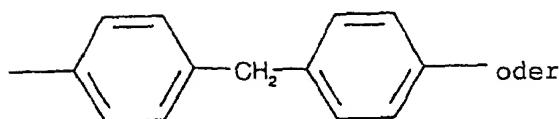
E₇ und E₈ unabhängig Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, gerad- oder verzweigtketiges C₃-C₁₈-Alkyl, das durch -O-, -S- oder -NE₁₁- unterbrochen ist, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder C₁-C₃-Hydroxylalkyl darstellen, oder E₇ und E₈ zusammen mit dem N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morphinoliring darstellen,

wenn n 2 ist, E₅ einen der zweiwertigen Reste -O-E₉-O- oder -N(E₁₁)-E₁₀-N(E₁₁)- darstellt,

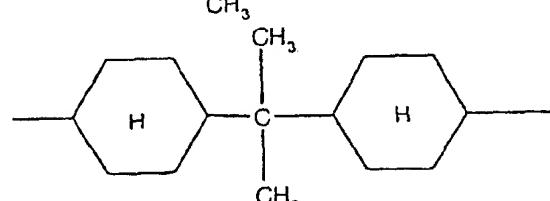
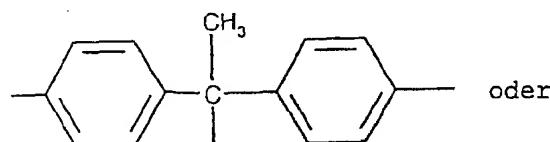
E₉ C₂-C₈-Alkylen, C₄-C₈-Alkenylen, C₄-Alkinylen, Cyclohexylen, gerad- oder verzweigtketiges C₄-C₁₀-Alkylen, das durch -O- oder durch -CH₂-CHOH-CH₂-O-E₁₄-O-CH₂-CHOH-CH₂- unterbrochen ist, darstellt;

E₁₀ gerad- oder verzweigtketiges C₂-C₁₂-Alkylen darstellt, das durch -O-, Cyclohexylen oder

DE 197 48 658 A 1



15 unterbrochen sein kann, oder E₁₀ und E₁₁ mit den zwei Stickstoffatomen einen Piperazinring bilden, E₁₄ gerad- oder verzweigtkettiges C₂-C₈-Alkylen, gerad- oder verzweigtkettiges C₄-C₁₀-Alkylen, das durch -O-, Cycloalkylen, Arylen oder

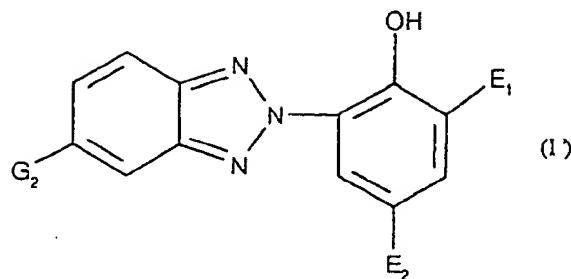


35 unterbrochen sein kann, darstellen, worin E₇ und E₈ unabhängig Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellen, oder E₇ und E₈ zusammen Alkylen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, 3-Oxapentamethylen, 3-Iminopentamethylen oder 3-Methyliminopentamethylen darstellen, E₁₁ Wasserstoff, gerad- oder verzweigtkettiges C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, gerad- oder verzweigtkettiges C₃-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₄-Aryl oder C₇-C₁₅-Aralkyl darstellt, E₁₂ gerad- oder verzweigtkettiges C₁-C₁₈-Alkyl, gerad- oder verzweigtkettiges C₃-C₁₈-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder C₇-C₁₅-Aralkyl darstellt, E₁₃ H, gerad- oder verzweigtkettiges C₁-C₁₈-Alkyl, das mit -PO(OE₁₂)₂ substituiert ist, Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit OH, C₇-C₁₅-Aralkyl oder -CH₂OE₁₂, darstellt, E₃ Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder diese Arylgruppe, substituiert mit einem oder zwei Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder 1,1,2,2-Tetrahydroperfluoralkyl, worin der Perfluoralkylrest 6 bis 16 Kohlenstoffatome aufweist, darstellt, L Alkylen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkyldien mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Benzyldien, p-Xylylen oder Cycloalkyldien darstellt, und T-SO₂-, SO₂-E-SO₂-, -SO₂-E-SO₂-, -SO₂-E-SO₂-, -CO-, -CO-E-CO-, -COO-E-OCO- oder -CO-NG₅-E-NG₅-CO- darstellt, worin E: Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Alkylen, unterbrochen durch oder beendet mit Cyclohexylen mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, darstellt; G₅ G₃ oder Wasserstoff darstellt, und mit der Maßgabe, daß E₁ nicht Phenylalkyl darstellt, wenn G₂ E₃SO- oder E₃SO₂- darstellt.

55 13. Verbindung nach Anspruch 12, die eine Verbindung der Formel I'

60

65



5

10

darstellt, worin

G₂ Cyano, E₃SO₂⁻, CF₃⁻, -COO-G₃, -CO-NHG₃ oder -CO-N(G₃)₂ darstellt,

15

G₃ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt,E₁ Wasserstoff, Phenyl, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder diese Phenyl- oder Phenylalkylgruppe, substituiert am Phenylring mit 1 oder 2 Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt,

20

E₂ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder -CH₂CH₂COOG₄, worin G₄ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt oder diese Alkylgruppe, substituiert mit OH, unterbrochen durch ein bis sechs Atome -O-, oder sowohl substituiert mit OH als auch unterbrochen durch ein bis sechs Atome -O- darstellt,E₃ Alkyl mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder diese Arylgruppe, substituiert mit einem oder zwei Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt undmit der Maßgabe, daß E₁ nicht Phenylalkyl darstellt, wenn G₂ E₃SO⁻ oder E₃SO₂⁻ darstellt.

25

14. Verbindung nach Anspruch 13, worin

G₂ Cyano, E₃SO₂⁻, CF₃⁻, -COO-G₃ oder -CO-N(G₃)₂ darstellt,G₃ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt,E₁ Wasserstoff, Phenyl oder α -Cumyl darstellt,E₂ Alkyl mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt und

30

E₃ Phenyl oder Octyl darstellt und mit der Maßgabe, daß E₁ nicht α -Cumyl darstellt, wenn G₂ E₃SO₂⁻ darstellt.

15. Verbindung nach Anspruch 14, worin

G₂ CF₃⁻ darstellt,

35

E₁ α -Cumyl darstellt undE₂ tert-Butyl oder tert-Octyl darstellt.

16. Zusammensetzung, stabilisiert gegen thermischen, oxidativen oder durch Licht induzierten Abbau, umfassend

(a) ein organisches Material, das thermischen, oxidativen oder durch Licht induziertem Abbau unterliegt, und

(b) eine wirksam stabilisierende Menge einer Verbindung der Formel I, II, III oder IV nach Anspruch 12.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, worin das organische Material ein natürliches, halbsynthetisches oder synthetisches Polymer darstellt.

40

18. Zusammensetzung nach Anspruch 17, worin das Polymer ein thermoplastisches Polymer darstellt.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, worin das Polymer ein Polyolefin oder Polycarbonat darstellt.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 19, worin das Polymer Polyethylen oder Polypropylen darstellt.

21. Zusammensetzung nach Anspruch 20, worin das Polymer Polypropylen darstellt.

45

22. Zusammensetzung nach Anspruch 16, worin das organische Material ein Harz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem wärmehärtbaren Acrylmelaminharz, einem Acrylurethanharz, einem Epoxycarboxyharz, einem Silan-modifizierten Acrylmelamin, einem mit Melamin vernetzten Acrylharz mit Carbamatseitengruppen oder einem mit Carbamatgruppen enthaltenden Melamin vernetzten Acrylpolyolharz darstellt.

23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, worin das Harz ein wärmehärtbares Acrylmelaminharz oder ein Acrylurethanharz darstellt.

50

24. Zusammensetzung nach Anspruch 16, worin das organische Material b) ein Aufzeichnungsmaterial darstellt.

25. Verwendung einer Benzotriazolverbindung der Formel A, B, C oder D nach Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Harzfeststoffe zur Stabilisierung einer Beschichtungszusammensetzung, wobei die Zusammensetzung ein Harz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem wärmehärtbaren Acrylmelaminharz, einem Acrylurethanharz, einem Epoxycarboxyharz, einem Silan-modifizierten Acrylmelamin, einem mit Melamin vernetzten Acrylharz mit Carbamatseitengruppen oder einem mit Carbamatgruppen enthaltenden Melamin vernetzten Acrylpolyolharz darstellt.

55

60

65

- Leerseite -